Prix Flon 1913

Prix Flon 1913 (2)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DU

TÉTRAIODURE DE CARBONE

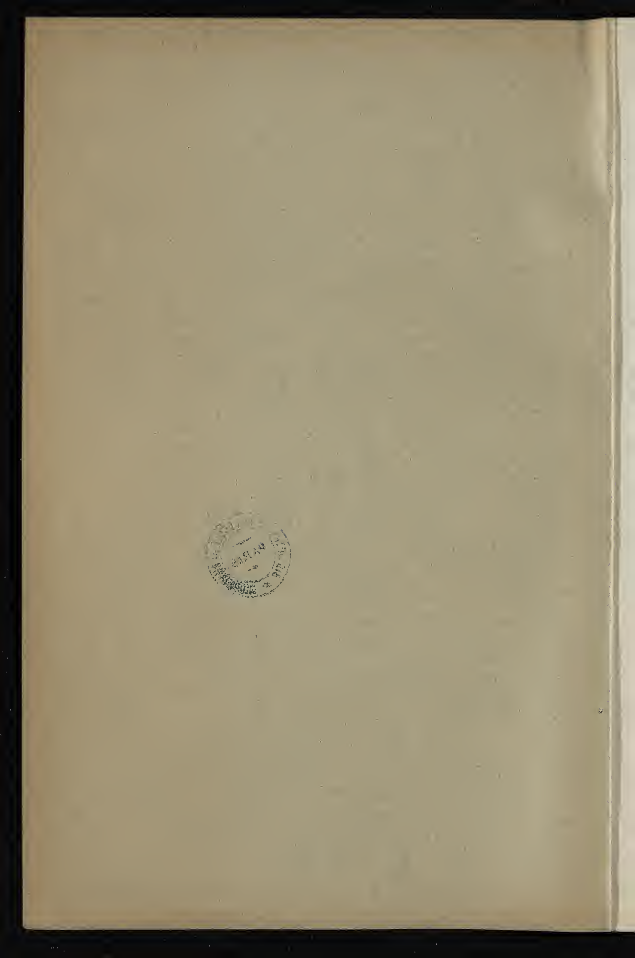
PAR

M. Marcel LANTENOIS

Docteur en Pharmacie
Licencié ès sciences
Ex-préparateur du Cours de Toxicologie à l'Ecole supérieure de Pharmacie
Ex-interne lauréat des hôpitaux
(Médailles d'argent 1910-1912)
Lauréat de l'Ecole supérieure de Pharmacie
Prix de l'Ecole, Médaille d'argent 1908
Prix des Travaux de Chimie 1908 et de Physique 1909
Médaille d'Or, 1910

PARIS
IMPRIMERIE LEVÉ
17, RUE CASSETTE

1913



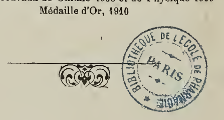
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DU

TÉTRAIODURE DE CARBONE

PAR

M. Marcel LANTENOIS
Docteur en Pharmacie
Licencié ès sciences
Ex-préparateur du Cours de Toxicologie à l'Ecole supérieure de Pharmacie
Ex-interne lauréat des hôpitaux
(Médailles d'argent 1910-1912)
Lauréat de l'Ecole supérieure de Pharmacie
Prix de l'Ecole, Médaille d'argent 1908
Prix des Travaux de Chimie 1908 et de Physique 1909
Médaille d'Or, 1910



PARIS
IMPRIMERIE LEVÉ
17, RUE CASSETTE
1913

A mon Maître

Monsieur le Professeur LEBEAU

Témoignage de profonde gratitude
et de sincère dévouement.

INTRODUCTION

Un intérêt, souvent très grand, s'attache d'une façon générale à la connaissance des combinaisons iodées organiques ; moins stables que les combinaisons chlorées ou bromées correspondantes, elles se prêtent à une foule de réactions. Il semble donc, à ce point de vue, qu'un corps de formule aussi simple que le tétraiodure de carbone CI^4 ait dû retenir d'une façon toute spéciale l'attention des chimistes. En outre ce composé de carbone contenant 97,69 % d'iode doit être particulièrement intéressant par suite des différences qu'il peut présenter avec l'iodoforme : la teneur en iode de ce dernier est de 96,70 %, mais la présence d'un atome d'hydrogène dans la molécule doit en changer déjà beaucoup l'allure chimique.

Cependant, lorsque l'on passe en revue l'histoire chimique du tétraiodure de carbone, on est surpris de le trouver à peu près délaissé par les savants qui ont étudié des corps voisins tels que le tétrabromure de carbone ; seuls Gustavson et Moissan en ont précisé quelques propriétés.

La raison de ce fait réside principalement dans la difficulté même de sa préparation ; les procédés indiqués jusqu'à ce jour sont pour la plupart peu pratiques, ou bien ils ne donnent que des produits très altérables, dont la purification n'a pas été suffisamment étudiée. En particulier, les conditions de stabilité du tétraiodure ont été mal définies, par suite de l'ignorance où l'on se trouvait d'un certain nombre de ses propriétés essentielles.

Le but de notre travail était donc le suivant : faire une étude critique des procédés de préparation indiqués jusqu'alors, en préciser les conditions et y apporter toutes modifications nécessaires pour permettre d'obtenir assez facilement de l'iodure de carbone pur. Nous pouvions ainsi espérer apporter une contribution intéressante à l'étude de ce composé, en reprenant l'examen de ses principales propriétés.

Sous le nom d'iodures de carbone, on réunit souvent, à côté du tétraiodure CI^4, un certain nombre de corps : le tétraiodoéthy-

iodlène C^2I^4, le diiodoacétylène C^2I^2, l'hexaiodobenzène C^6I^6 et le diiodiacétylène C^4I^2, dont la caractéristique est de renfermer, dans une même molécule, les deux seuls éléments iode et carbone. Certains de ces composés offrent avec le tétraiodure des points de contact et même quelquefois des analogies de réactions ; nous pouvions être susceptibles de les rencontrer parfois et nous avions, en prévision de ce fait, effectué des recherches bibliographiques assez étendues. Aussi nous a-t-il paru bon de rassembler dans un premier chapitre tous les documents intéressant leur histoire. Nous avons fait de même pour un certain nombre de corps plus complexes, chloroiodures, bromoiodures de carbone dont la formation accompagne parfois celle du tétraiodure.

Le second chapitre de notre travail comprend une étude critique des méthodes utilisées jusqu'ici pour la préparation du tétraiodure de carbone et la description des procédés que nous avons finalement adoptés.

Dans le troisième chapitre, nous avons exposé nos résultats concernant l'examen des propriétés de ce corps ; un paragraphe comporte en dernier lieu l'application de l'une de ces propriétés à l'analyse du tétraiodure de carbone et à son dosage en présence d'iodoforme.

Enfin un quatrième chapitre a trait au chloroiodure CCl^3I, pour lequel nous avons institué un procédé rapide de préparation et un mode spécial d'analyse.

Le sujet de ce travail nous a été proposé par M. le professeur Lebeau, dans le laboratoire duquel il a été exécuté. Durant notre séjour auprès de lui comme élève et comme préparateur du cours de toxicologie, ce maître bienveillant n'a cessé de nous prodiguer ses conseils éclairés et ses encouragements ; nous tenons à lui adresser ici l'hommage de notre très sincère reconnaissance et de notre affectueux dévouement.

Nous assurons aussi M. le professeur Gautier de notre profonde gratitude pour l'intérêt qu'il nous a toujours porté, et le grand honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de cette thèse.

Nous adressons enfin nos vifs remerciements à M. Cousin, pharmacien-chef de l'hôpital Cochin, pour les nombreuses marques de sympathie qu'il nous a témoignées au cours de nos quatre années d'internat.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES IODURES, CHLOROIODURES ET BROMOIODURES DE CARBONE

Tétraiodure de carbone CI^4.

Le tétraiodure de carbone fut découvert en 1874 par GUSTAVSON [1]. Ce savant venait d'étudier systématiquement la formation du tétrabromure de carbone par l'action du tétrachlorure de carbone sur certains bromures métalliques ; il avait remarqué que cette formation s'effectue dans des conditions d'autant meilleures que le poids atomique de l'élément lié au chlore est moindre. Il tenta de faire réagir l'iodure d'aluminium sur le tétrachlorure de carbone, et observa une réaction violente qu'il réussit à modérer en diluant les substances réagissantes dans le sulfure de carbone. Cette réaction est représentée par l'équation suivante :

$$2 Al^2I^6 + 3 CCl^4 = 2 Al^2Cl^6 + 3 CI^4.$$

Voici le mode opératoire décrit par GUTAVSON. A une solution sulfocarbonique saturée d'iodure d'aluminium refroidie à 0°, il ajoutait peu à peu le tétrachlorure, dilué de son volume de sulfure de carbone et en proportion légèrement inférieure à la théorie. Cette manipulation était effectuée en évitant soigneusement tout contact avec l'air. Le liquide décanté, lavé à l'eau, était distillé avec précautions : le résidu constituait de l'iodure de carbone presque pur que l'auteur lavait avec une solution de bisulfite. Après dessiccation, il le purifiait par une nouvelle cristallisation dans le sulfure de carbone. Diverses analyses donnèrent à l'auteur des pourcentages en carbone et iode suffisamment voisins de la théorie.

Le tétraiodure ainsi obtenu à l'état cristallisé était rouge foncé ; pulvérisé il possédait une vive couleur rouge minium. L'examen

1. GUSTAVSON. *C. R. Ac. Sc.*, 78, 1126 (1874).

des cristaux fut effectué par le Pr Erofeew, de Saint-Pétersbourg : ces cristaux appartiennent au système régulier ; ce sont constamment des octaèdres dont la valeur des angles différait cependant un peu de la valeur calculée.

La densité déterminée par Gustavson fut trouvée de 4,32 à la température de 20° ; l'auteur indiqua en outre un certain nombre de propriétés chimiques du corps.

Soumis à une légère élévation de température l'iodure de carbone perd de l'iode ; en présence de l'air il y a en même temps formation d'acide carbonique dont la caractérisation est aisée et il reste une petite quantité d'une matière que Gustavson dit être constituée par du charbon très pulvérulent. L'action de l'air sur les solutions dans le sulfure de carbone, l'iodure de méthyle, le chloroforme et en général les solvants organiques provoque aussi la mise en liberté d'une certaine quantité d'iode.

Traité sous une couche d'eau par du chlore ou du brome, l'iodure de carbone se convertit en tétrachlorure ou tétrabromure de carbone.

Soumis à l'ébullition avec de l'eau, il donne de l'iodoforme qu'entraînent les vapeurs aqueuses. La même formation d'iodoforme accompagne l'action d'une solution étendue et chaude d'acide iodhydrique.

La potasse aqueuse et l'acide sulfurique n'attaquent que lentement le produit, même à chaud ; la potasse alcoolique le décompose au contraire facilement.

Tels étaient les résultats acquis par les recherches de Gustavson.

Il faut ensuite arriver en 1885 pour trouver un travail mentionnant de nouveau le tétraiodure de carbone ; à cette date en effet Spindler[1] publia un mémoire concernant l'action iodurante de l'iodure de calcium sur les combinaisons chlorées organiques. Il effectuait ses expériences en tubes scellés, dans le vide, à 70°-75°, et les prolongeait durant cinq jours. Les produits de la réaction étaient alors séparés et le rendement calculé d'après le pourcentage en chlore minéral. C'est ainsi que le tétrachlorure de carbone lui donna du tétraiodure CI^4 avec un rendement de 14,4 %. L'iodure de calcium employé était un iodure hydraté contenant environ 3 molécules 1/2 d'eau ; Spindler s'était en effet assuré que l'iodure de calcium anhydre était inapte à entrer en

1. Spindler. *Liebig's Annalen*, **231**, 264 (1885).

réaction ou que son emploi nécessitait des températures trop élevées. Il chercha la raison de ce fait et, après avoir envisagé l'entrée en jeu d'une petite quantité d'acide iodhydrique, il pensa simplement que l'eau intervenait pour faciliter l'action de contact en abaissant notablement le point de fusion de l'iodure de calcium.

Le tétraiodure de carbone qu'il obtint était pur. L'auteur exprime d'ailleurs sa surprise d'avoir pu conserver ce corps plusieurs jours dans l'air sec ou humide alors que Gustavson avait signalé sa décomposition rapide. Bien plus, il remarque que la vapeur d'eau est susceptible d'entraîner une petite quantité d'iodure sans l'altérer. Mais les solutions de sulfure de carbone se détruisent rapidement et l'acide carbonique agit, dit-il, d'une façon semblable sur le produit sec.

Spindler ne poussa pas plus loin l'étude du tétraiodure de carbone dont la préparation ne constituait qu'un cas particulier de l'ensemble de son travail.

En 1891, Henri Moissan [1] signala un nouveau mode d'obtention de l'iodure de carbone à partir de l'iodure de bore et du tétrachlorure de carbone. Le mélange de ces deux corps, chauffé en tubes scellés à 80°-90°, donne, après vingt-quatre heures et par refroidissement, une abondante cristallisation de tétraiodure. Ce dernier est simplement séparé, essoré sur du papier et placé dans le vide pour terminer sa dessiccation. Mais la difficulté de préparation de l'iodure de bore fait que ce procédé est d'un emploi assez restreint.

Moissan donna en même temps diverses propriétés de l'iodure de carbone.

Chauffé dans le vide à 90-100° l'iodure de carbone est susceptible de se sublimer en beaux cristaux rouges rubis. Chauffé vers 140° dans un courant d'hydrogène il se transforme en iodoforme et acide iodhydrique.

Le chlore sec liquéfie d'abord le produit en donnant du chlorure d'iode liquide ICl, qui se transforme ensuite en trichlorure ICl^3 volatil, en même temps qu'il se forme du tétrachlorure CCl^4.

Sa combustion dans l'oxygène donne de l'acide carbonique. Le soufre en fusion réagit violemment en donnant de l'iode libre, des combinaisons d'iode et soufre et un résidu de carbone. Si l'on chauffe vers 50° un mélange de soufre pulvérisé et de tétra-

1. Moissan. *C. R. Ac. Sc.*, **113**, 19 (1891).

iodure, il se fait de l'iodure de soufre et de sulfure de carbone. Le phosphore réagit avec énergie en donnant des produits dont la nature n'a pas été déterminée.

Le sodium, le potassium donnent les iodures correspondants avec un résidu de charbon. Le mercure et l'argent attaquent lentement l'iodure de carbone à la température ordinaire, plus énergiquement à 100°.

Le tétraiodure chauffé avec de l'eau ne donne pas d'iodoforme, contrairement à l'observation faite par Gustavson. Moissan recommande même l'emploi de la vapeur d'eau pour enlever l'iodoforme qui a pu se former dans la préparation du produit.

L'acide chlorhydrique et l'acide iodhydrique ne réagissent pas à froid ; à chaud il y a formation d'iodoforme.

L'acide chromique concentré attaque le tétraiodure à froid, en le transformant en iode et acide carbonique.

Enfin le fluorure d'argent, agissant à 50° sur une solution d'iodure dans le tétrachlorure de carbone, provoque un dégagement régulier de tétrafluorure CF^4.

Plus tard Moissan compléta ces données par quelques expériences relatives à l'action des métaux et de la chaleur ; une partie des résultats obtenus fut déjà publiée en 1892[1], mais certains essais furent poursuivis durant quatre années et mentionnés dans l'ouvrage intitulé *Le four électrique*[2].

Chauffé dans le vide à 200°, le tétraiodure se décompose en donnant du protoiodure C^2I^4, de l'iode et une matière noire amorphe, combinaison d'iode et carbone renfermant 46,44 % de carbone.

Sous l'action de la lumière, il se transforme peu à peu en protoiodure et iode : cette transformation est complète au bout de trois à quatre semaines et il ne se forme de produits noirs amorphes qu'en présence d'un peu d'humidité.

En laissant une pile de Smithson (feuille d'or enroulée sur une lame d'étain) pendant quatre années au contact d'une solution sulfocarbonique de tétraiodure, Moissan obtint sur la lame d'or un dépôt d'un produit amorphe paraissant constitué par du carbone impur ; le même produit est obtenu si l'on remplace la pile de Smithson par une lame de zinc : la solution renferme alors du protoiodure C^2I^4.

1. Moissan. *C. R. Ac. Sc.*, **115**, 152 (1892).
2. Moissan. *Le Four électrique*, p. 63 et suivantes.

Le sodium, l'argent, le mercure et le plomb agissant dans les mêmes conditions donnent aussi du protoiodure, mais il n'y a pas mise en liberté de carbone. Le magnésium, au contraire, se recouvre peu à peu d'un produit amorphe présentant les caractères du carbone; MOISSAN suppose qu'il s'agit là d'une action électrolytique, semblable à celle de la pile de Smithson, et provoquée par la présence d'une impureté dans le magnésium employé.

Ces différents travaux furent effectués par MOISSAN au cours de recherches qu'il avait entreprises sur les divers modes de formation du carbone.

En 1894 ROBINEAU et ROLLIN [1], étudiant systématiquement l'action de l'hypochlorite de soude sur l'iodoforme, basèrent sur cette action un procédé de préparation du tétraiodure de carbone. Leur procédé est d'ailleurs un peu parallèle à celui que WALLACH [2] avait indiqué pour l'obtention du tétrabromure CBr^4. Cet auteur opérait sur une solution très diluée d'acétone (1 gr. par litre) qu'il additionnait de soude puis de brome. Nous n'avons pas l'intention de nous étendre longuement sur les indications de ROBINEAU et ROLLIN qui doivent être développées dans notre second chapitre. Nous signalerons cependant que ces auteurs avaient indiqué deux techniques différentes :

1° Transformation de l'iodoforme en tétraiodure par action de l'hypochlorite assez concentré, en liqueur très alcaline, et à une température de 45-50°;

2° Formation immédiate de tétraiodure mélangé d'iodoforme par addition, à 80-90°, d'hypochlorite concentré à une solution d'iodure de potassium alcaline, en présence d'une faible proportion d'acétone.

ROBINEAU et ROLLIN purifient leur produit par cristallisation dans le chloroforme, mais le tétraiodure obtenu, conservé à l'air et à la lumière, se décompose assez rapidement et complètement. Placé sous l'eau, le corps conserve son éclat, même au soleil, la réaction étant limitée. Il est décomposé par l'acide azotique fumant et cette réaction peut être utilisée pour l'analyse; l'iode produit, partiellement oxydé, est réduit par le bisulfite de soude et pesé sous forme d'iodure d'argent. Les auteurs signalent en der-

1. ROBINEAU et ROLLIN. *Monit. Scientif.* (4), **8**, 341 (1894).
2. WALLACH. *Lieb. Ann.*, **275**, 147 (1893).

nier lieu l'action réductrice de l'hydrosulfite de soude, sans indiquer les produits qui en résultent.

Tels sont les faits concernant jusqu'à ce jour l'histoire du tétraiodure de carbone.

Tétraiodoethylène C^2I^4.

Ce corps est encore désigné parfois sous les noms de protoiodure de carbone, d'éthylène périodé ou de diodoforme.

Les premiers, Homolka et Stolz en 1885[1], dans un mémoire sur l'acide iodopropargylique $I\text{-}C \equiv C\text{-}CO^2H$ signalent la formation d'un nouveau composé C^2I^4 lorsqu'ils font réagir l'iode en solution dans l'iodure de potassium sur la combinaison cuprique du propargylate de potassium. Le même composé se forme à côté d'un peu de diodoacétylène C^2I^2, lorsque l'on substitue à cette combinaison cuprique l'acétylure de cuivre.

Les auteurs donnent pour le point de fusion de ce corps : 165° mais ils n'en indiquent aucune autre propriété.

En 1892, Moissan[2], dans son étude de l'action des métaux sur le tétraiodure de carbone, indique un procédé de préparation du protoiodure. Il opère la réduction du tétraiodure par action de l'argent pris en quantité théorique sur les solutions sulfocarboniques ou tétrachlorocarboniques : la réaction est effectuée à froid en matras scellé. Lorsqu'elle est terminée on décante le liquide, épuise le résidu d'iodure d'argent et distille incomplètement les solutions réunies : le tétraiodoéthylène cristallise par refroidissement et peut être purifié par une nouvelle cristallisation.

Il constitue, d'après Moissan, de beaux cristaux jaune pâle, d'une densité de 4,38 à 185°, sublimables après fusion sans décomposition, dissociables seulement vers 200°.

Très soluble dans le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, l'éther, il l'est moins dans l'alcool qui l'abandonne sous forme de prismes brillants par refroidissement de ses solutions bouillantes saturées.

L'hydrogène est sans action sur lui ; le chlore et le brome ne l'attaquent qu'à chaud pour donner naissance, par simple fixation, à un chloroiodure et un bromoiodure. L'oxygène n'inter-

1. Homolka et Stolz. *Ber. chem. Gesell.*, **13**, 2283 (1885).
2. Moissan. *C. R. Ac. Sc.*, **115**, 152 (1892).

vient que pour brûler le charbon après la dissociation du produit.

Le soufre ne réagit pas à 110° mais, au-dessus de cette température, la réaction ne tarde pas à s'établir avec mise en liberté d'iode et formation de sulfure de carbone. Le phosphore donne à assez haute température une violente réaction et l'on obtient une masse noire phosphorée inattaquable par l'acide nitrique.

Le permanganate de potassium, l'acide chromique en solution étendue et à l'ébullition sont sans action sur le protoiodure; il en est de même pour l'acide azotique monohydraté qui ne provoque une destruction complète qu'à 180° en tube scellé.

L'acide sulfurique donne vers 250° de l'acide sulfureux et des vapeurs d'iode. La potasse aqueuse à l'ébullition ne réagit pas sensiblement; l'hydrate de potasse fondu donne au contraire de l'iodoforme, de l'iodure et du carbonate de potassium.

En un mot, ce produit est caractérisé par sa grande stabilité vis-à-vis des principaux réactifs.

La même année M. Maquenne[1] fait connaître un procédé de préparation bien plus rapide du tétraiodoéthylène. Ce savant dispose, dans une fiole à fond plat de 250 centimètres cubes, 30 grammes de carbure de baryum, puis autant d'iode et 75 à 100 centimètres cubes de benzène. L'addition d'eau, goutte à goutte, provoque un dégagement d'acétylène et une décoloration progressive de la solution benzénique. Lorsque celle-ci est devenue jaune, elle est décantée et le résidu est épuisé par une nouvelle quantité de solvant : les liquides évaporés donnent par concentration et cristallisation le tétraiodoéthylène C^2I^4. L'analyse qu'en donne M. Maquenne comporte des chiffres correspondant sensiblement à la théorie.

Le point de fusion (rectifié) est de 192°; l'auteur s'assure d'autre part que le corps obtenu, chauffé dans le vide avec de la poudre d'argent, ne donne lieu à aucun dégagement d'hydrogène.

La même année M. Maquenne[2] revenait sur cette réaction pour signaler la formation simultanée d'un peu de diiodoacétylène, corps déjà décrit par Bayer et sur lequel nous reviendrons plus loin. Il signale en même temps les propriétés antiseptiques du tétraiodoéthylène, propriétés qui devaient le faire préconiser comme succédané de

---

1. Maquenne. *B. Soc. ch.* (3), 7, 777 (1892).
2. Maquenne. *B. Soc. chem.* (3), 9, 643 (1893)

l'iodoforme sous le nom de diiodoforme et le rendre même préférable à ce dernier, grâce à son absence d'odeur.

La même année Maquenne [1] et Taine constatent la formation aisée du tétraiodoéthylène lorsque l'on ajoute une quantité suffisante d'iode à une solution sulfocarbonique de diiodoacétylène C^2I^2.

En 1894, Plempton et Travers [2], en préparant le diiodoacétylène par action de l'iode en solution dans l'iodure de potassium sur l'acétylure de mercure, montrent qu'un excès de solution provoque à 100-120° la formation de tétraiodoéthylène. Employant un procédé parallèle à celui de Maguenne et Taine, ils préparent ce corps en ajoutant une quantité suffisante d'iode à une solution chloroformique de diiodoacétylène.

D'après Meyer et Plemsel [3] le protoiodure de carbone se formerait lorsque l'on chauffe ou même lorsque l'on abandonne à la lumière le diiodoacétylène; les auteurs l'obtiennent en assez grande proportion en chauffant 2 grammes de ce dernier avec 5 grammes d'eau à 100° en tube scellé pendant une demi-heure.

Les conditions de formation de ces deux composés furent d'ailleurs étudiées d'une façon détaillée par Biltz en 1892 [4].

Ce savant fait d'abord ressortir l'avantage que l'on tire de la substitution du carbure de calcium au carbure de baryum dans la réaction de Maquenne ; le rendement, selon lui, pourrait être élevé de 20 % à 90-95 %. Il insiste ensuite sur la nécessité qui s'impose d'obtenir un produit pur et non souillé de diiodoacétylène toxique.

Il effectue la réaction de la façon suivante : il fait une solution concentrée d'iode dans l'iodure de potassium et ajoute peu à peu du carbure de calcium. Les réactions seraient selon lui :

$$C^2Ca + 4I = C^2I^2 + CaI^2$$
$$C^2Ca + 6I = C^2I^4 + CaI^2.$$

Lorsque le mélange est décoloré, il ajoute une solution concentrée d'iodate de potassium, puis acidifie et projette à nouveau du carbure de calcium. Après décoloration nouvelle, il ajoute de l'acide chlorhydrique, puis du carbure et ainsi de suite jusqu'à ce qu'une

1. Maquenne et Taine. *Zeitsch. d. Osterr, Apoth Verein.* **31**, 810 (1893)
2. Plemton et Travers. *J. chem. Soc* , **65**, 268 (1894).
3. Meyer et Plemsel. *Ber. chem. Gesell.*, **29**, 1411 (1896).
4. Biltz. *Ber. chem. Gesell.*, **30**, 1204 (1897).

nouvelle addition d'acide ne donne plus qu'une minime coloration. Cette manipulation a pour but de libérer l'iode uni au calcium à l'état d'iodure et d'iodate.

Il sépare la masse, la dessèche, puis l'épuise à l'éther qu'il évapore à basse température. Le produit obtenu est un mélange de diiodoacétylène et de tétraiodoétylène ; leur séparation peut s'effectuer par divers procédés. C'est ainsi que l'acide acétique dissout peu de tétraiodoéthylène, alors que le diiodoacétylène complètement dissous est entraîné si l'on porte cette solution à l'ébullition. De même, si l'on traite par la vapeur d'eau, sous pression réduite, un mélange de ces deux corps, le diiodoacétylène est entraîné et le tétraiodoéthylène, demeurant comme résidu, peut être purifié par cristallisation dans le toluène.

Obtenu à partir de divers dissolvants, le tétraiodoéthylène se présente sous des aspects différents, mais ce sont toujours des cristaux biaxes, monocliniques ou rhombiques. L'auteur montre que le corps obtenu par Homolka et Stolz était bien du tétraiodoéthylène, mais dans un état de pureté insuffisant puisque son point de fusion n'était que de 165°.

Biltz reconnaît aussi que l'action directe de l'iode sur le carbure de calcium sec en tube scellé à 170-200° donne après six heures une quantité très appréciable de diiodoforme. Il étudie enfin les conditions de transformation du dioodoacétylène en tétraiodoéthylène, point sur lequel nous reviendrons plus loin.

Le dernier mémoire relatif à la préparation de l'éthylène periodé est celui de Ernst et Hugo Erdmann en 1905 [1]. Ces deux auteurs infirment les travaux précédents en ce qui concerne la présence du diiodoacétylène dans la préparation de Maquenne. Ils adoptent avec de légères modifications la technique indiquée par ce dernier, en opérant toutefois sur le carbure de calcium. Le produit de la réaction est traité par la vapeur d'eau ; celui-ci entraîne de petites aiguilles fondant à 72-73° (le diiodoacétylène fond à 78°) : Ils identifient ce corps avec le diiodoéthylène $CHI = CHI$, en le traitant par le chlore qui donne le tétrachloroéthane $C^2H^2 Cl^4$. Ils obtiennent d'ailleurs ce même composé en disposant dans une cloche de l'iode et du carbure de calcium ; il se forme lentement, en atmosphère humide, un sublimé de diiodoéthylène fondant à 72°5.

1. Ernst et Hugo Erdmann. *Ber. chem. Gesell.* **38**, 237 (1905).

Citons enfin, pour terminer, un travail effectué par W. Dehn en 1912 [1] ; l'auteur y étudie l'action du tétraiodoéthylène sur un certain nombre de bases organiques ; il montre que celles-ci sont susceptibles de donner des combinaisons dissociables par l'eau suivant les équations.

$$(C^2H^5)^2NH.C^2I^4 = (C^2H^5)^2NH + C^2I^4$$

$$3(C^2H^5)^2NH.C^2I^4 + 3H^2O = 3(C^2H^5)^2NH.HI + 3C^2I^2 + 2HI + IO^3H.$$

Ces deux réactions s'effectuent simultanément et l'on peut remarquer l'odeur du diiodoacétylène.

L'auteur opère en solution éthérée et fonde sur sa réaction un procédé de préparation des iodhydrates de certaines bases organiques. Ses recherches se sont ainsi étendues à l'éthylamine, la dipropylamine, la diiosoamylamine, la benzylamine, la phényléthylamine, la pipéridine et la quinoléine ; les combinaisons obtenues comportent, suivant les cas, une ou deux molécules de tétraiodoéthylène pour une molécule de base.

Avant de passer à l'étude du diiodoacétylène, il nous semble bon de dégager une conclusion des travaux relatifs au tétraiodoéthylène, en particulier à son mode de formation. Il est évident que si les équations de Biltz

$$C^2Ca + 4I = C^2I^2 + CaI^2$$

$$C^2Ca + 6I = C^2I^4 + CaI^2$$

peuvent s'appliquer à l'action de l'iode sur le carbure de calcium sec en tube scellé, il n'en est plus de même dans la réaction courante où intervient nécessairement l'alcali formé. On se trouve alors en face de deux actions simultanées : action iodurante amenant la formation de dérivés d'addition $C^2H^2I^2$ — $C^2H^2I^4$ (?), puis action oxydante provoquée par l'hypoiodite naissant :

$$C^2H^2I^2 + Ca(OI)^2 = Ca(OH)^2 + C^2I^4 \quad (1)$$

$$C^2H^2I^2 + O = C^2I^2 + H^2O \quad (2)$$

ou

$$C^2H^2I^4 + O = C^2I^4 + H^2O.$$

Il est assez vraisemblable qu'un seul corps, l'éthylène diiodé, prendrait d'abord naissance pour donner ensuite, suivant deux

1. W. Dehn. *J. am. chem. Soc.*, **34**, 290 (1912).

processus différents (réactions 1 et 2) du diiodoacétylène et du tétraiodoéthylène. Cette explication est logique et rapproche les points de vue de Biltz qui ne trouvait exclusivement que du diiodoacétylène et de E. et H. Erdmann qui trouvaient surtout du diiodoéthylène. Ces différences paraissent devoir être attribuées à des techniques légèrement dissemblables ; nous avons eu l'occasion de noter très aisément l'odeur caractéristique du diiodoacétylène en reproduisant la réaction classique telle qu'elle avait été indiquée par M. Maquenne.

Diiodoacétylène C^2I^2.

En 1885, Berend[1], en faisant agir l'iode en solution éthérée sur l'acétylure d'argent, obtint un composé cristallisé, très légèrement coloré en jaune, d'une odeur insupportable, qu'il prit pour un composé d'addition $C^2H^2I^4$. Mais vingt ans plus tard Bayer[2] montra qu'il s'agissait en réalité du diiodoacétylène C^2I^2. Il détermina son point de fusion : 78° ; il montra de plus que ce corps était facilement décomposable, à la lumière ou lorsqu'on le chauffait au bain-marie, en donnant un corps fusible à 184°, qu'il considéra comme l'hexaiodobenzol C^6I^6.

En agitant le diiodoacétylène avec une solution de chlorure de cuivre ammoniacal en excès, il obtint une masse d'iodure de cuivre et d'acétylure de cuivre ; ce dernier, chauffé avec de l'acide chlorhydrique ou une solution de cyanure de potassium, régénère de l'acétylène.

Meyer et Plemsel (*loc. cit.*) montrèrent en 1896 que le composé obtenu par Bayer dans la décomposition du diiodoacétylène était non pas de l'hexaiodobenzol, mais du tétraiodoéthylène. Nous avons vu précédemment à propos de ce dernier comment ces auteurs étaient parvenus à en obtenir une assez forte proportion à partir du diiodoacétylène, en opérant en présence d'eau. La réaction théorique serait :

$$2C^2I^2 = C^2I^4 + C^2 ;$$

Cependant Meyer et Plemsel montrèrent que le résidu noir obtenu dans la réaction était non pas du charbon, mais un corps

1. Berend. *Liebig's Annalen*, **135**, 258 (1865).
2. Bayer. *Ber. chem. Gesell.*, **18**, 2275 (1885).

contenant à la fois carbone, iode, hydrogène et oxygène et pour lequel l'analyse donna % :

C = 71,4 ; I = 16,5 ; H = 2,0 ; O = 10,1.

Le travail suivant est celui de BILTZ (1897, *loc. cit.*) dont nous avons déjà analysé la partie relative à la séparation du diiodoacétylène et du tétraiodoéthylène. Cet auteur montra que le meilleur dissolvant à employer pour avoir bien le premier cristallisé est la ligroïne. Il obtint ainsi de petites aiguilles incolores, fondant à 78°, d'une odeur très désagréable et attaquant les membranes pituitaires. Il est suffisamment volatil, dit BILTZ, pour pouvoir disparaître sans résidu lorsqu'on le chauffe sur un bain-marie. Cette assertion vient à l'encontre de la remarque de BAYER précédemment rapportée et l'auteur pense que ce dernier se trouvait en présence d'un produit renfermant du tétraiodoéthylène. Cependant il reconnaît qu'à la lumière cette formation de tétraiodoéthylène est effective ; il la provoque d'ailleurs plus rapidement en ajoutant peu à peu de l'acide sulfurique concentré à une solution alcoolique de diiodoacétylène et laissant vingt-quatre heures au repos. Il pense qu'il s'agit d'une oxydation provoquée par l'acide sulfurique et ne remarque en tout cas aucune formation de carbone ou de combinaison solide riche en carbone.

Peu de temps après, G. DE CHALMOT[1] signale avoir, lui aussi, obtenu le diiodoacétylène en employant la méthode de MAQUENNE, mais le point de fusion qu'il en a pris (82°) diffère sensiblement du point de fusion trouvé par BILTZ (78°).

En 1897 intervient aussi un travail intéressant de NEF[2]. Cet auteur distingue deux produits de formule C^2I^2 : le diiodoacétylène proprement dit $CI^2 = C$ et l'acétylène diiodé $CI \equiv CI$. Il obtient le premier par deux procédés différents : action de l'éthylate de sodium ou de la potasse alcoolique sur le tétraiodoéthylène ou bien action d'une solution éthérée d'iode sur l'acétylure d'argent. Des cristallisations dans l'éther de pétrole léger lui donnent un composé fondant à 81° et dont l'analyse correspond bien à la formule C^2I^2. L'auteur signale la facile transformation de $CI^2 = C$ en tétraiodoéthylène, soit sous l'action de la chaleur ou de la lumière, soit par addition d'iode à une solution éthérée de ce produit.

1. G. DE CHALMOT. *Am. chem. J.*, **19**, 877 (1897).
2. NEF. *Liebig's Annalen*. **298**, 34 (1897).

L'acétylène diiodé $CI \equiv CI$ est préparé par Nef en faisant passer un courant d'acétylène dans une solution aqueuse d'iode dans l'iodure de potassium ; on chauffe cette dernière à 40° au cours de la réaction. Cet acétylène diiodé serait transformé en diiodoacétylène $CI^2 = C$ lorsqu'on le traite à 50-60° par une solution alcoolique de potasse caustique.

Le même mémoire traite de l'action de l'éthylate de sodium et de l'éthylate de potassium sur le diiodoacétylène. En opérant dans des conditions variées de concentration, Nef peut isoler deux composés : l'éther orthoiodoacétique $CH^2I — C(OC^2H^5)^3$ et l'éther iodacétique $CH^2I — CO^2C^2H^5$. Le premier constitue une huile bouillant à 93° sous une pression de 14 millimètres, le second bout à 69° sous 12 millimètres ; tous deux se décomposent rapidement à l'air. Leur formation est accompagnée d'un dégagement d'acétylène et d'oxyde de carbone.

Le travail suivant relatif à cette question est celui de S. Schenck et Litzendorff[1] ; les auteurs notent d'abord la transformation du diioacétylène C^2I^2 en éthylène périodé C^2I^4 sous l'action de la chaleur : nous connaissons déjà ce fait. Mais leur travail établit d'un autre côté la transformation inverse du tétraiodoéthylène en diiodoacétylène : c'est ainsi qu'en solution dans le benzène et par action de la chaleur ou de la lumière, l'équilibre est établi lorsque 15 % du tétraiodoéthylène a subi la transformation indiquée.

Les auteurs étudient ensuite les conditions de décomposition du diiodoacétylène dans divers solvants en fonction du temps et de la température ; ils réunissent dans divers tableaux les résultats acquis à ce sujet. Ils passent alors en revue l'action de certains catalyseurs tels que l'iodure de phosphore et mieux le biodure de mercure. Le carbone libéré dans ces réactions paraît d'ailleurs lui-même agir comme catalyseur.

Pour terminer, Schenck et Litzendorff interprètent l'expérience réalisée par Nef au moyen de l'éthylate de potassium ; ils insistent sur la formation d'acétylène et d'oxyde de carbone et montrent le parti que l'on doit tirer de la décomposition du diiodoacétylène considérée comme source de carbone « naissant ».

La même année 1904, Biltz et Kupfer[2] publient encore un

1. Schenck et Litzendorff. *Ber. chem. Gesell.*, **37**, 3453 (1904).
2. Biltz et Kupfer. *Ber. chem. Gesell* , **37**, 4415 (1904).

travail sur ce composé et donnent un nouveau mode opératoire pour la préparation du diiodoacétylène pur. Ils font passer un courant d'acétylène dans une solution demi normale de potasse refroidie à 0° et font tomber peu à peu une solution concentrée d'iode dans l'iodure de potassium; il se forme un précipité blanc de diiodoacétylène qu'il suffit de faire recristalliser. La solution aqueuse mère renferme de l'iodure de potassium; les auteurs admettent l'entrée en jeu de l'hypoiodite naissant, suivant la réaction que nous avons indiquée (voir p.).

L'examen des cristaux est effectué, comme pour le tétraiodoéthylène, par F. M. Jaeger (*loc. cit.*) en 1909; ce sont, dit l'auteur, des rhomboèdres bipyramidaux non mensurables d'une façon certaine.

Enfin le dernier travail relatif à la question a trait à l'action du diiodoacétylène en solution éthérée sur un certain nombre de bases organiques: il est dû à W. Dehn [1] et précède d'ailleurs les expériences déjà rapportées pour le tétraiodoéthylène. C'est ainsi que la triéthylamine donne la combinaison $(C^2H^5)^3N.(C^2I^2)^2$, la dipropylamine et la pipéridine agissent dans le même sens. Enfin la phénylhydrazine lui permet d'obtenir suivant les conditions de l'expérience l'iodhydrate $(C^6H^5N^2H^3)^2HI$ ou l'iodhydrate $C^6H^5N^2H^3HI$.

Il nous reste à passer en revue deux composés moins étudiés, mais cependant intéressants; le diiodiacétylène C^4I^2 et l'hexaiodobenzène C^6I^6.

Diiodiacétylène I-C≡C-C≡C-I.

Ce corps a été isolé par Bayer en 1885 [2] et a d'ailleurs été étudié par lui seul; il le prépare en faisant agir sur le diacétylure d'argent une solution d'iode dans l'iodure de potassium. Le précipité obtenu, séché et purifié dans l'éther, donne des cristaux incolores, fondant à 101°, d'une odeur rappelant celle de l'iodoforme, et répondant bien à la composition du diiodiacétylène. D'ailleurs par un procédé semblable a celui qui a été relaté précédemment,

1. W. Dehn. *J. am. chem. Soc.*, **34**, 290 (1912).
2. Bayer. *Ber. chem. Gesell.*, **18**, 2276 (1885).

action de l'acide chlorhydrique ou du cyanure de potassium sur sa combinaison cuprique, on obtient bien le diacétylène C^4H^2.

Le diioddiacétylène constitue un corps assez instable, détonnant très fortement et avec facilité sous l'action de la chaleur. Conservé à la lumière, il se transforme en une masse brune d'apparence cristalline, insoluble dans les principaux solvants ordinaires; ce produit de polymérisation explose lui aussi avec une grande facilité.

Hexaiodobenzène C^6I^6.

Nous avons déjà vu que Bayer (*loc. cit.*), en 1885, avait cru obtenir ce corps dans l'action de la chaleur sur le diiodoacétylène; mais Meyer et Plemsel montrèrent en 1896 que le composé obtenu dans ces conditions était en réalité le tétraiodoéthylène C^2I^4.

Shaw[1] en 1893 préparait l'hexaiodobenzène en chauffant pendant dix jours, plusieurs heures par jour, un mélange de 250 gr. d'iode avec 100 gr. de benzol et 200 cm³ d'acide sulfurique. Le produit formé était séparé et purifié : pour cela on le lavait au benzène et à l'alcool, dans lesquels il est peu soluble, et le faisait cristalliser dans le sulfure de carbone. L'auteur obtenait ainsi des aiguilles blanches fondant à 248° et répondant à la formule C^6I^6.

Ces données furent toutefois démenties trois années plus tard par Rupp[2]. Ce dernier prépare l'hexaiodobenzol en dissolvant 3 gr. d'acide benzoïque dans 30 gr. d'acide sulfurique fumant, chauffant à 120° et ajoutant peu à peu 20 gr. d'iode. Il élève ensuite la température jusqu'à 130° et la maintient ainsi pendant 6 heures : il verse alors dans l'eau froide, après refroidissement, sèche le produit obtenu et chasse l'excès d'iode qu'il contient par chauffage au bain-marie. La réaction s'effectuerait suivant l'équation :

$$C^6H^5.CO^2H + 6I + 6SO^3 = C^6I^6 + 3SO^2 = 3SO^4H^2 + CO^2.$$

Le corps obtenu forme des aiguilles rouges brunâtres, fondant à 340-350° en se décomposant ; il est remarquable par son insolubilité dans les solvants ordinaires : le meilleur solvant est la nitrobenzine.

Il ne s'agit évidemment pas là du même composé que Shaw avait dit être l'hexaiodobenzène.

---

1. Shaw. *Chemical. News*, **66**, 141 (1893). *Ber. chem. Gesell.*, **26** (2), 58 (1896).
2. Rupp. *Ber. chem. Gesell.*, **29**, 1630 (1896).

Chloroiodures et bromoiodures de carbone.

Il existe six dérivés du méthane susceptibles de renfermer dans leur molécule, à côté du carbone et de l'iode, l'un des deux halogènes chlore et brome.

Le Trichloromonoiodométhane CCl^3I,
le Dichlorodiiodométhane CCl^2I^2,
le Triiodomonochlorométhane $CClI^3$,
le Tribromomonoiodométhane CBr^3I,
le Dibromodiiodométhane CBr^2I^2,
le Triiodomonobromométhane $CBrI^3$.

Parmi les trois chloroiodures le premier et le second seuls ont été décrits par les auteurs; parmi les bromoiodures le premier et le troisième ont été signalés par W. Dehn dans un travail que nous rapporterons plus loin.

Trichloromonoiodométhane. CCl^3I ou trichloroiodure de carbone.

Besson[1] a seul indiqué la préparation de ce composé, par action de l'iodure d'aluminium ajouté avec précaution à un excès de chlorure de carbone CCl^4 dilué dans le sulfure de carbone. Après un ou deux jours, l'auteur sépare à la trompe un liquide fortement coloré par de l'iode libre qu'il élimine au moyen d'une dissolution alcaline étendue. Après dessiccation, il fait une distillation fractionnée et recueille vers 142° un liquide encore coloré par de l'iode. Il le purifie par une nouvelle agitation avec une dissolution alcaline et distillation dans le vide.

Il obtient finalement un liquide jaune clair de densité 2,36 à 17° fondant vers 19°. Il se présente une odeur aromatique, mais sa vapeur agit peu à peu sur les muqueuses et provoque le larmoiement.

Sa propriété essentielle est sa facile décomposition en iode et hexachlorométhane suivant l'équation

$$2CCl^3I = C^2Cl^6 + I^2.$$

Cette décomposition s'effectue spontanément au sein des solutions ou bien lorsqu'on distille le produit sous la pression ordinaire.

1. Besson. *C. R. Ac. Sc.*, **115**, 1078 (1892).

L'auteur signale que sa préparation donne naissance aux deux chloroiodures plus riches en iode ; l'analyse qu'il donne de son produit dénote d'ailleurs ce fait.

En 1909, W. Dehn[1] publie un mémoire relatif à l'action des hypochlorite, hypobromite et hypoiodite de sodium sur certains dérivés du méthane. Nous en extraierons, dans ce qui va suivre, les parties intéressant plus particulièrement notre travail.

L'addition successive d'iode à une solution de soude en contact avec du chloroforme lui donne, après plusieurs jours, une huile dont le tiers environ passe à 142°. L'analyse de ce dernier produit correspond d'assez près au chloroiodure CCl^3I : il était accompagné primitivement de chloroforme en excès et des deux autres chloroiodures CCl^2I^2 et $CClI^3$.

Dichlorodiiodométhane CCl^2I^2.

Ce composé est isolé par Höland en 1887[2], dans l'action d'un mélange de 38 grammes d'iode et 24 grammes de brome sur le chlorure de méthylène à 110-180°. La distillation fractionnée lui donne à 131° une huile dont la composition correspond à la formule $CHICl^2$, et à 185° un liquide coloré en violet par de l'iode; ce liquide ne tarde pas à se solidifier : lavé et séché ce composé — CCl^2I^2, — constitue de petites écailles brillantes, fondant à 85° en se décomposant et peu stables vis-à-vis des solvants.

Le même composé paraît se former, avons-nous dit, dans la réaction de Dehn exposée ci-dessus; le résidu de la distillation à 142° possède, en effet, une composition intermédiaire entre les deux chloroiodures CCl^2I^2 et $CClI^3$. L'auteur ne les a pas isolés.

Triiodomonochlorométhane $CClI^3$.

En laissant d'autre part en contact pendant deux mois de l'iodoforme avec de l'hypochlorite de soude, W. Dehn obtient un mélange de cristaux rouges et blancs. Ce produit est instable vis-à-vis des solvants; l'auteur ne peut le purifier, mais il suppose qu'une réaction s'est effectuée partiellement suivant l'équation

$$CHI^3 + NaOCl = CClI^3 + NaOH.$$

1. W. Dehn. *J. am. chem. Soc.*, **31**, 1220 (1909).
2. Holand. *Liebig's Ann.*, **240**, 233 (1887).

Bromoiodures de carbone.

Aucun de ces corps n'a été isolé avec certitude. W. Dehn a toutefois décrit deux d'entre eux qu'il aurait obtenus de la façon suivante :

1° L'action prolongée de l'hypobromite de soude à froid sur l'iodoforme lui donne un produit rouge brique que l'auteur ne peut purifier; ce composé se ramollit à 75° et fond vers 113°; sa composition centésimale approche celle du triiodomonobromé-thane $CBrI^3$. Nous reviendrons sur ce sujet lorsque nous ferons l'étude critique de la méthode de Robineau et Rollin pour la préparation du tétraiodure de carbone;

2° L'addition d'iode à une solution de bromoforme dans la soude provoque la formation d'un précipité jaune doré cristallin; celui-ci est séché et purifié par solution dans l'alcool absolu et reprécipitation au moyen de la soude diluée. Il présente alors une composition voisine de celle du tribromomoiodométhane CBr^3I qui se formerait suivant l'équation

$$CHBr^3 + NaOI = CBr^3I + NaOH.$$

Ce composé noircit et se décompose à 35°.

Il nous a paru utile, pour terminer ce chapitre, de rapprocher dans un tableau la composition centésimale des divers produits dont nous venons d'étudier l'histoire chimique. Nous leur avons joint l'iodoforme dont il sera souvent question au cours de ce travail. Pour chacun d'eux, nous avons de plus rappelé les principales constantes physiques déterminées à ce jour.

Composition centésimale et constantes physiques des divers iodures, chloroiodures et bromoiodures de carbone.

1° *Iodures de carbone et iodoforme.*

NOMENCLATURE	COMPOSITION CENTÉSIMALE			DENSITÉ	POINT DE FUSION
	Carbone	Iode	Hydrogène		
Tétraiodure de carbone CI^4.	2,31	97,69		4,32 (20°)	
Iodoforme CHI^3...........	3,045	96,70	0,255		119°
Tétraiodoéthylène C^2I^4.....	4,51	95,49		4,38 (15°)	185° Moissan 192° (rect.) Maquenne
Diiodoacétylène C^2I^2.......	8,63	91,37			$CI^2 = C$: 81° (Nef) $CI \equiv CI$: 78°
Hexaiodobenzène C^6H^6.....	8,63	91,37			340-350° (Rupp)
Diioddiacétylène C^4I^2......	15,89	84,11			101°

2° *Chloroiodures et bromoiodures de carbone.*

NOMENCLATURE	COMPOSITION CENTÉSIMALE				DENSITÉ	POINT DE FUSION	POINT D'ÉBULLITION
	Carbone	Iode	Chlore	Brome			
Trichloromonoiodométhane CCl^3I..	4,88	51,73	43,39		2,36	—19°	142°
Dichlorodiiodométhane CCl^2I^2.....	3,56	75,37	21,07			85°	
Triiodomonochlorométhane $CClI^3$..	2,80	88,91	8,29				
Tribromomonoiodométhane CBr^3I..	3,17	33,51		63,32			
Dibromodiiodométhane CBr^2I^2.....	2,83	59,62		37,55			
Triiodomonobromométhane $CBrI^3$..	2,54	80,55		16,91		113° (?)	

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA PRÉPARATION ET DE LA PURIFICATION DU TÉTRAIODURE DE CARBONE

Ce chapitre comporte deux parties : dans la première nous étudions les procédés qui ont pour base l'action du tétrachlorure de carbone sur les iodures métalliques. La seconde partie est consacrée à l'examen critique du procédé Robineau et Rollin à partir de l'iodoforme et aux modifications qu'il convient d'y apporter pour obtenir avec certitude de l'iodure de carbone très pur.

Avant d'exposer les faits concernant cette étude, nous croyons bon d'insister d'une façon toute particulière sur la nécessité d'employer comme matière première des produits aussi purs que possible.

Ainsi nous rappellerons que Gustavson avait signalé la formation d'iodoforme lorsqu'il soumettait le tétraiodure de carbone à l'action de l'eau bouillante. Moissan conseillait au contraire cette action de la vapeur d'eau comme un moyen de purification susceptible de débarrasser le tétraiodure de carbone de l'iodoforme qu'il contient. En outre le produit de Gustavson s'altérait assez souvent au bout de quelques jours à peine, alors que l'iodure préparé par Moissan était très stable.

Il paraît assez vraisemblable que ces divergences sont dues à l'emploi par Gustavson d'un tétrachlorure de carbone impur. Le tétrachlorure du commerce contient en effet souvent une forte proportion de chloroforme et, lors de sa distillation, les premières parties passent la plupart du temps vers 60°. On conçoit dans ces conditions que de l'iodoforme prenne naissance dans l'action d'un tel produit sur les iodures métalliques ; bien plus, la formation de l'iodoforme doit être notablement moins endothermique que celle du tétraiodure et tout le chloroforme passera à l'état d'iodoforme, avant qu'il soit entré en réaction une notable quantité de tétrachlorure de carbone.

Il est donc de toute nécessité de soumettre ce tétrachlorure à

une rectification soignée. Nous employions dans nos expériences du tétrachlorure de carbone rectifié une première fois puis purifié par la méthode de Schmitz-Dumont [1] ; il suffit pour cela de le chauffer à 60°, avec une petite quantité de potasse alcoolique qui détruit le chloroforme. Le produit était lavé ensuite à l'eau, distillé, sèché et rectifié une dernière fois.

Nous insisterons plus loin sur la nécessité qu'il y a d'employer dans le procédé Gustavson du sulfure de carbone bien pur. Le sulfure que nous avons utilisé avait toujours été débarrassé des produits sulfurés et du soufre qu'il contient ordinairement, à l'aide de plusieurs distillations sur du cuivre et du mercure. On avait soin de ne le purifier que peu de temps avant de l'utiliser.

Enfin la benzine employée dans nos expériences était exempte de thiophène ; elle était desséchée préablement par contact avec du chlorure de calcium fondu.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation du tétraiodure de carbone par action du tétrachlorure de carbone sur les iodures métalliques.

A) TÉTRACHLORURE DE CARBONE ET IODURE D'ALUMINIUM

Une des opérations principales de ce procédé consiste dans la préparation de l'iodure d'aluminium Al^2I^6.

Ce composé fut obtenu pour la première fois par Weber en 1857 [2] par combinaison directe des deux éléments dont il chauffait le mélange en tubes scellés.

Deville en 1860 [3] faisait passer les vapeurs d'iode sur de l'aluminium disposé dans un tube chauffé au rouge, et purifiait l'iodure obtenu par distillation sur de l'aluminium.

Enfin dans son Mémoire sur le tétraiodure de carbone (1874), Gustavson disait employer le procédé suivant : il disposait l'aluminium en feuilles ou fils dans une cornue tubulée, ajoutait une

1. *Traité de Moissan*, II, p. 264.
2. Weber. *An. Ph. chem. Pogg.*, **101**, 465 (1857). **103**, 59 (1858).
3. Deville. *An. chem. Ph.* (3), **58**, 280 (1860).

petite quantité d'iode et effectuait la réaction en chauffant dans un courant d'anhydride carbonique. Lorsque la réaction était terminée, il ajoutait à nouveau de l'iode en cessant de chauffer et continuait ces additions jusqu'à ce qu'il ait employé un poids de métalloïde un peu inférieur à la théorie. Il chauffait ensuite la cornue jusque vers le point d'ébullition de l'iodure, la brisait après refroidissement, concassait la masse dont il faisait immédiatement une solution sulfocarbonique. Une solution saturée à la température ordinaire contient une partie de sel pour trois parties de sulfure de carbone.

Plus tard — en 1881 — Gustavson [1] apporta une grande simplification dans la préparation de cette solution. Il remarqua en effet qu'il suffisait de disposer dans un flacon émeri de l'iode et de l'aluminium en quantités calculées, puis du sulfure de carbone, pour obtenir, grâce à ce solvant, une combinaison progressive des deux éléments. Il agitait le mélange au bout de vingt-quatre heures, puis après quarante-huit heures, et obtenait en trois jours une solution contenant, disait-il, un peu d'iode libre même s'il avait employé un excès d'aluminium.

Ce dernier fait est cependant inexact; nous avons plusieurs fois effectué cette opération et avons observé que la présence d'iode libre est fonction de celle de l'oxygène. En opérant dans l'hydrogène, et en modérant la réaction de temps en temps par immersion du flacon dans de la glace fondante, on obtient en quelques heures une solution parfaite et convenant pour la préparation du tétraiodure de carbone.

Préparation du tétraiodure de carbone.

La technique de Gustavson, telle que nous l'avons précédemment décrite, constitue une opération très délicate, les manipulations devant être effectuées à l'abri de toute trace d'air. La préparation même de la solution sulfocarbonique d'iodure d'aluminium prouve déjà l'utilité de cette précaution ; l'étude des propriétés du tétraiodure nous en démontrera l'absolue nécessité.

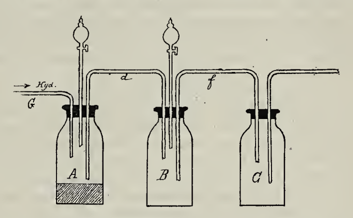
Après de nombreux essais nous nous sommes arrêtés à la technique suivante :

Trois flacons A B C étaient reliés entre eux par des tubes de

1. Gustavson. *B. Soc. chem.* (3), **36**, 556 (1881).

verre courbés deux fois à angle droit, ceux-ci traversant à glissement suffisamment doux des bouchons de liège paraffinés extérieurement. Les flacons A et B portaient de plus chacun un tube à brome.

On faisait passer dans l'appareil un courant d'hydrogène arri-



vant en G ; on avait préalablement disposé dans le premier flacon l'iode et l'aluminium et on faisait la solution sulfocarbonique ainsi qu'il a été indiqué. Lorsque cette solution était terminée, on ajoutait au moyen du tube à brome, goutte à goutte, le tétrachlorure de carbone étendu de son volume de sulfure de carbone ; on avait le soin de maintenir le flacon dans la glace fondante pendant cette opération et de faire passer lentement le courant d'hydrogène. On laissait ensuite reposer, puis décantait la solution dans le flacon B en enfonçant le tube D et s'aidant de la pression de l'hydrogène. Le dépôt était alors lavé deux fois avec du sulfure de carbone et les liquides décantés comme précédemment.

Le second flacon servait au lavage de la solution sulfocarbonique ; on effectuait pour cela des additions successives d'eau distillée que l'on décantait, après agitation, dans un vase quelconque adapté au tube *f*.

On disposait alors du chlorure de calcium dans le flacon C, le reliait à l'appareil et continuait à faire passer le courant d'hydrogène. On s'aidait enfin de ce courant pour faire passer, comme précédemment, la solution d'iodure de carbone en C, où elle se desséchait.

Cette opération terminée, on décantait une dernière fois la solution dans un ballon relié à l'appareil à hydrogène ; le ballon était

de plus en communication, par l'intermédiaire d'un réfrigérant, avec une trompe à eau qui permettait d'y maintenir une légère dépression. On chauffait très légèrement; le sulfure de carbone distillé était recueilli dans un flacon refroidi au moyen d'un mélange de glace et de sel.

Il restait finalement un dépôt grenu cristallin rouge noirâtre d'iodure de carbone presque pur qui était lavé rapidement avec une solution étendue de bisulfite de soude, puis avec de l'eau, et enfin séché.

Purification.

Gustavson, pour purifier l'iodure de carbone, prenait un tube fermé et coudé dans l'une des branches duquel il disposait le tétraiodure et du sulfure de carbone. En chauffant, il formait une solution sulfocarbonique qui, décantée dans la seconde branche, abandonnait l'iodure cristallisé par refroidissement.

Mais nous préférions employer, pour cette purification, la benzine qui nous a donné d'excellents résultats.

Le sulfure de carbone présente, en effet, un assez gros inconvénient. Même purifié très soigneusement, il donne avec le tétraiodure de carbone des solutions qui s'altèrent à l'abri de l'air. Il semble se former, comme dans l'action du soufre, des composés iodosulfocarbonés qui souillent l'iodure de carbone abandonné à la cristallisation.

Nous avons été ainsi amenés à tenter de substituer à l'emploi du sulfure de carbone, dans la préparation, celui d'un solvant mieux approprié.

Essais de préparation du tétraiodure de carbone à partir de l'iodure d'aluminium, à l'aide de solvants divers.

Cette substitution n'avait de raison d'être qu'à la condition de trouver un composé dissolvant l'iodure d'aluminium en proportion satisfaisante ; il fallait de plus que le chlorure d'aluminium formé ne soit pas susceptible de provoquer des réactions secondaires en un milieu aussi iodurant. Pour cette raison, la benzine était à rejeter : ses propriétés dissolvantes vis-à-vis de l'iodure d'aluminium sont d'ailleurs assez faibles. L'éther dissout aussi trop peu de ce composé et ne pouvait être employé.

Il nous était apparu d'autre part que l'éther ordinaire ne saurait non plus convenir ; on sait, en effet, que ce composé possède la propriété curieuse de donner avec un grand nombre de sels des combinaisons souvent intéressantes. Nos expériences ont pleinement confirmé ces prévisions.

Si l'on dispose, dans un flacon traversé par un courant d'hydrogène sec, de l'iode et un excès d'aluminium en présence d'éther anhydre, on obtient rapidement une solution parfaitement incolore, mais prenant une teinte violacée dès qu'elle vient au contact de l'air. Si on évapore d'autre part une partie de la solution éthérée d'iodure d'aluminium, le résidu est absolument sans action sur le tétrachlorure ; on observe au contraire une réaction violente lorsque l'on opère avec le produit d'évaporation d'une solution sulfocarbonique. L'éther ne saurait donc convenir à la préparation du tétraiodure de carbone.

Nous nous étions enfin demandé si, en mettant en contact de l'iode, de l'aluminium et du tétrachlorure de carbone, ce dernier en proportion inférieure à la théorie par rapport à l'iode, nous ne pourrions pas provoquer une réaction lente conduisant à la formation du tétraiodure. Mais les différents essais que nous avons effectués dans ce sens ne nous ont jamais donné que des mélanges de chloroiodures. Nous avons cependant appliqué cette méthode à la préparation du chloroiodure CCl^3I : nous reviendrons sur ce point dans notre dernier chapitre.

En résumé la technique de Gustavson, même modifiée conduit à des opérations délicates : elle ne donne de produits purs qu'à la condition d'opérer assez rapidement pour éviter autant que possible l'altération des solutions sulfocarboniques. Enfin aucun solvant ne paraît susceptible d'être substitué au sulfure de carbone, qui doit avoir été purifié avec le plus grand soin.

B) Préparation du tétraiodure de carbone a partir des iodures métalliques autres que l'iodure d'aluminium

Nous avons repris l'étude de la réaction de l'iodure de calcium sur le tétrachlorure de carbone déjà amorcée par Spindler en 1885 ; notre but était d'en déterminer les conditions les plus favorables de température et de durée. Il nous fallait pour cela calculer les rendements obtenus dans nos essais ; en comparant

ces rendements à la qualité des produits isolés, on pouvait espérer être à même de donner des indications précises sur la technique à utiliser.

Nous avons enfin recherché ultérieurement si cette réaction n'était pas susceptible d'être étendue à d'autres iodures métalliques.

Comme l'avait fait Spindler, le seul moyen précis de calculer le rendement était d'établir le rapport du poids d'iodure transformé en chlorure au poids total d'iodure employé. A cet effet l'expérience était conduite de la façon suivante :

On disposait dans un tube scellé l'iodure métallique avec un excès de tétrachlorure de carbone (deux fois environ le poids calculé pour un rendement théorique). On refroidissait au moyen d'acétone carbonique, faisait le vide à l'aide d'une trompe à mercure et fermait au chalumeau. On chauffait alors au bain-marie ou au bloc réglé à la température voulue ; l'essai terminé on laissait refroidir le tube, en brisait l'extrémité et faisait écouler avec précaution le tétrachlorure de carbone en excès : il ne retenait à l'état de dissolution qu'une trace insignifiante de tétraiodure de carbone.

Il restait finalement un mélange d'iodure et de chlorure métallique avec l'iodure de carbone formé ; on éliminait les dernières traces de tétrachlorure de carbone en faisant le vide à l'aide de la trompe à eau, puis ajoutait peu à peu de l'eau distillée. L'iodure de carbone insoluble était recueilli et la solution filtrée était privée, par agitation avec un globule de mercure, de la petite quantité d'iode libre qu'elle contenait souvent.

Sur une portion de cette liqueur on effectuait un dosage de chlore et iode en précipitant ces halogènes à l'état de chlorure et iodure d'argent, et traitant par un courant de chlore la totalité du précipité séché et pesé. La perte de poids observée dans ces conditions était relative à la transformation de l'iodure d'argent en chlorure d'argent : un simple calcul donnait le poids d'iodure de calcium anhydre correspondant, sachant que 1 gr. d'iodure d'argent équivaut à 0 gr. 6255 de ce sel.

De même la différence entre le poids d'iodure d'argent et le poids total du mélange primitif des sels d'argent donnait celui du chlorure d'argent. Il était aisé de remonter de celui-ci d'abord au chlore puis au chlorure de calcium ; ce dernier provenait de la transformation d'un poids d'iodure qu'il devenait facile de déter-

miner. Le calcul fait une fois pour toutes nous avait montré que 1 gr. d'iodure de calcium anhydre, transformé en chlorure, donne 0 gr. 9744 de sel d'argent.

$$CaI^2 \longrightarrow CaCl^2 \longrightarrow 2AgCl.$$

Inversement 1 gr. de chlorure d'argent correspond à 1 gr. 024 d'iodure de calcium.

On avait donc d'un côté le poids d'iodure non transformé, d'un autre le poids d'iodure ayant réagi; le rapport de ce dernier à la somme des deux donnait le rendement.

Exemple. — On avait recueilli 0 gr. 4356 d'un mélange de chlorure et iodure d'argent. Par l'action du chlore, la perte de poids était de 0 gr. 1492 correspondant à 0 gr. 3818 d'iodure d'argent,

soit

$$Ag \left\{ \begin{matrix} I \\ + \\ Cl \end{matrix} \right. = 0^{gr},4356$$

$$AgI = 0^{gr},3818$$

d'où

$$AgCl = 0^{gr},0538.$$

Le calcul donnait donc :

Iodure de calcium CaI^2 non transformé . .	$0^{gr},3818 \times 0,6255 =$	$0^{gr},2388$
Iodure de calcium transformé en chlorure.	$0^{gr},0538 \times 1,024 =$	$0^{gr},0530$
Poids total d'iodure		$0^{gr},2918$
Rendement %	$\frac{0,0530}{0,2918} =$	18,1

1° TÉTRACHLORURE DE CARBONE ET IODURE DE CALCIUM

Nos expériences portèrent sur divers iodures de calcium.

a) De l'iodure de calcium anhydre obtenu en chauffant dans un courant d'hydrogène, et jusqu'à déshydratation complète, un iodure qui contenait 1 % d'eau;

b) De l'iodure de calcium d'une teneur en eau voisine d'une molécule ($Ca\,I^2 + H^2O$); nous l'avions préparé en broyant de l'iodure à 1 % d'eau en présence d'une proportion calculée d'eau. Nous nous étions assuré ultérieurement que le produit pulvérulent ainsi obtenu était bien homogène et présentait la composition voulue;

c) De l'iodure à deux molécules d'eau, préparé comme le précédent;

d) De l'iodure à trois molécules d'eau, que nous possédions primitivement.

La teneur en eau de ces divers hydrates est respectivement la suivante :

$$CaI^2 + H^2O \longrightarrow 5,77\ \%$$
$$CaI^2 + 2H^2O \longrightarrow 10,91\ \%$$
$$CaI^2 + 3H^2O \longrightarrow 15,52\ \%$$

a) *Iodure anhydre.*

Ce produit ne nous donna en aucun cas de tétraiodure de carbone CI^4 et cependant son action n'est pas nulle; même à 75° on observe, au bout de quelque temps, une coloration très nette de tétrachlorure. Celle-ci se produit après environ une heure de chauffage à 100° : si l'on poursuit cette action pendant vingt-quatre heures le liquide est très fortement coloré par de l'iode libre. A l'ouverture du tube, on remarque une très forte odeur irritante rappelant celle du chloroiodure CCl^3I. En évaporant le tétrachlorure en excès, on obtient un produit liquide formé par un mélange de chloroiodures dont nous n'avons pas poursuivi l'étude.

Un essai fut effectué avec le même iodure de calcium anhydre, au bloc à 115°, et donna des résultats identiques après une heure de chauffage.

b) *Iodure à une molécule d'eau.* $CaI^2 + H^2O$

Cet hydrate ne donne encore que peu de tétraiodure de carbone. Une expérience poursuivie durant cinq jours à la température de 75° ne nous donna qu'un rendement insignifiant; c'est à peine si l'on pouvait voir une trace de produit sublimé sur les parois du tube. Il en fut de même après vingt heures de chauffage à 100°.

Par contre, l'action d'une température de 90-92° prolongée pendant cinq jours provoqua une réaction notable, le rendement étant alors de 18,1 %.

c) *Iodure à deux molécules d'eau.* $CaI^2 + 2H^2O$

Cet hydrate fond un peu au-dessus de 100°. Lorsque l'on dispose au bain-marie bouillant un tube contenant du tétrachlorure de carbone et de l'iodure à $2H^2O$, on ne tarde pas à voir apparaître un sublimé de tétraiodure. La réaction s'accentue peu à peu et après vingt-quatre heures de chauffage dans ces conditions, l'iodure a subi la transformation en chlorure dans la proportion de 12,4 %.

Les deux chiffres suivants sont plus particulièrement à retenir :

Température	Durée d'expérience	Rendement
—	—	—
75°	5 jours	9,8 %
90-92°	5 —	53,6 %

d) *Iodure à trois molécules d'eau.* $CaI^2 + 3H^2O$

Cet hydrate fond vers 80-85°. Si l'on répète l'expérience ci-dessus au bain-marie bouillant, l'apparition du sublimé de tétraiodure est plus lente à se produire et le rendement, après vingt-quatre heures, n'est encore que de 8,9 %.

Il atteint les chiffres suivants si l'on fait varier les conditions d'expériences :

Température	Durée d'expérience	Rendement
—	—	—
75°	5 jours	13,5 %
92°	2 —	17,3 %
90-92°	5 —	19,1 %

Interprétons maintenant ces divers résultats ; trois facteurs doivent entrer en jeu :

1° Le choix de l'hydrate ;

2° La température ;

3° La durée des expériences.

Chacun des hydrates réagit tout d'abord d'autant mieux qu'il est plus près de son point de fusion ; les chiffres ci-dessus montrent à l'évidence le rapport qui existe entre le rendement d'une expérience et l'état physique du produit. Nous voyons, en effet, l'iodure à une molécule d'eau ne réagir que lentement aux environs de 100° ; l'hydrate à $2H^2O$ donne, au contraire, à cette tempéra-

ture un rendement très appréciable. Enfin, si le chiffre est moindre pour le troisième hydrate, c'est qu'alors il est fondu et ne présente qu'un contact insuffisant avec le tétrachlorure de carbone. Ce dernier hydrate donne au contraire à 75° un rendement supérieur à celui que nous avait fourni le précédent hydrate à deux molécules d'eau.

En résumé, l'iodure anhydre ne donne pas de tétraiodure de carbone.

L'iodure $CaI^2 + H^2O$ ne réagit que lentement à 100° et son action ne serait rapide qu'au delà de cette température.

L'hydrate à deux molécules d'eau présente son maximum d'action vers 90-100°. Les expériences ne peuvent cependant pas être poursuivies plus de vingt-quatre heures à la température de 100° si l'on ne veut pas provoquer l'altération d'une partie du tétraiodure formé.

L'hydrate à trois molécules d'eau donne son meilleur rendement vers 90°, mais le chiffre de 17,3, après deux jours, n'est devenu que 19,1 après cinq jours par suite de l'état de fusion du corps.

Nous rappellerons enfin que l'emploi d'un hydrate à environ 3 molécules 1/2 d'eau avait donné à Spindler un rendement de 14,4 % après cinq jours à 75°.

La préparation de l'iodure de carbone à partir de l'iodure de calcium nécessitera donc l'emploi de l'hydrate à deux molécules d'eau et la température à observer devra être de 90-92°. La durée de la chauffe n'excédera pas quatre à cinq jours, si l'on veut éviter l'altération d'une petite quantité de tétraiodure.

La technique à employer sera la suivante. On préparera tout d'abord de l'iodure de calcium hydraté à deux molécules. Pour cela, on pourra partir d'un iodure d'une teneur supérieure en eau et en provoquer une déshydratation ménagée en le chauffant dans l'hydrogène. On pourra aussi, comme nous l'avons fait, ajouter une proportion déterminée d'eau à un iodure moins hydraté : cette opération devra être faite rapidement sur le produit pulvérisé et l'on devra s'assurer de l'homogénéité du composé obtenu. On fera ensuite des tubes scellés suivant les indications données plus haut ; on prendra pour cela deux parties d'iodure de calcium pour une de tétrachlorure de carbone, la théorie voulant 154 gr. de ce dernier pour 488 gr. du premier.

Le chauffage des tubes scellés sera poursuivi durant quatre à

cinq jours. On aura soin de surveiller de temps en temps la marche de l'opération ; l'apparition d'iode libre en proportion un peu forte dans le liquide dénote une réaction anormale.

Les tubes étants ouverts, on en éliminera l'excès de tétrachlorure, ajoutera de l'eau distillée avec précaution et recueillera l'iodure de carbone. Il ne restera plus qu'à le laver et l'essorer.

2° TÉTRACHLORURE DE CARBONE ET IODURE DE LITHIUM

D'après les observations de GUSTAVSON, les iodures métalliques réagissent d'autant plus facilement sur le tétrachlorure de carbone que le poids atomique du métal combiné à l'iode est plus faible. Il nous était donc apparu que l'iodure de lithium serait susceptible de donner du tétraiodure de carbone : le rapport de l'iode au métal y est en effet de 127/7 alors qu'il est de 127/20 dans l'iodure de calcium.

L'iodure de Lithium LiI cristallise assez difficilement de ses solutions aqueuses concentrées en prismes ou aiguilles souvent colorées par une trace d'iode libre. Il renferme alors trois molécules d'eau. Lorsque l'on essore ce sel avec soin et le chauffe progressivement dans un courant d'hydrogène, on le voit d'abord entrer en fusion à 72°, puis perdre peu à peu son eau de cristallisation qui entraîne l'iode libre.

BOGORODSKI[1] aurait préparé ainsi les hydrates $LiI + H^2O$, $LiI + 2\,H^2O$, mais il s'agit là, plutôt que d'hydrates bien définis, de produits d'une hydratation différente suivant les conditions de chauffage.

Le sel anhydre fond à 446° ; son aspect varie sensiblement suivant qu'il a ou non subi la fusion : c'est alors soit une masse poreuse dans ce dernier cas, soit dans le premier cas une masse compacte très nettement cristalline.

Notre premier essai porta sur de l'iodure de lithium que nous supposions anhydre, mais que l'analyse nous montra être hydraté. Il nous fournit au bain-marie bouillant une quantité appréciable d'iodure de carbone bien pur.

L'analyse donna :

		Théorie
I	97,78 %	97,69 %

1. BOGORODSKI. *J. Soc. ph. ch. Russe*, **26**, 209 (1894) et **29**, 179 (1897).

Nous entreprîmes alors une série d'essais parallèles à ceux que nous venions d'effectuer sur l'iodure de calcium.

La teneur en eau des divers hydrates est respectivement pour :

$LiI + H^2O \longrightarrow 11,8\ \%$
$LiI + 1\ 1/2\ H^2O \longrightarrow 16,7\ \%$
$LiI + 2H^2O \longrightarrow 21\ \%$
$LiI + 3H^2O \longrightarrow 28,7\ \%$

Nos expériences portèrent sur :

a) L'iodure anhydre;

b) L'iodure à une molécule d'eau;

c) Un iodure contenant 15 % d'eau, préparé à partir du précédent par addition d'eau, en proportion connue, au produit pulvérisé;

d) Un iodure obtenu d'une façon identique et contenant 20,5 % d'eau.

a) *Iodure de lithium anhydre.*

Nous ne pûmes obtenir de tétraiodure de carbone avec ce dernier; divers tubes furent chauffés à 75°, à 100°, et c'est à peine si l'on put remarquer parfois, sur les parois, une trace rougeâtre très faible d'iodure CI^4.

L'iodure de lithium anhydre nous permit cependant de réaliser une expérience curieuse; nous en avions pris environ 5 gr. et avions ajouté quelques gouttes d'eau, sans précaution spéciale; le tube fermé comme précédemment fut disposé verticalement au bain-marie bouillant, la partie supérieure émergeant et formant condensateur; nous réalisions ainsi une ébullition à réfrigérant ascendant. Après six heures, le tétrachlorure ne renfermait pas de tétraiodure, mais nous remarquions que l'eau, distillant lentement, était venue hydrater quelques parcelles d'iodure de lithium qui se trouvaient dans le haut du tube. Ce dernier fut alors disposé horizontalement au bain-marie et, peu à peu, un sublimé de tétraiodure de carbone fut visible au voisinage de l'iodure hydraté. Cette expérience nous démontrait bien l'action mécanique de l'eau, qui n'intervient que pour faciliter le contact des substances réagissantes.

b) *Iodure à une molécule d'eau.*

Cet hydrate ne nous donna aussi, même à 100°, qu'une quantité insignifiante d'iodure de carbone.

c) *Iodure contenant* 15 % *d'eau.*

La composition de cet iodure est voisine de celle d'un hydrate à 1 mol. 1/2 d'eau; il ne fond qu'au-dessus de 100°. Les résultats obtenus furent les suivants :

Température	Durée	Rendement
—	—	—
75°	4 jours	Traces de tétraiodure
100°	16 heures	10,3 %
100°	22 heures	12,2 %
90-92°	5 jours	31,5 %

d) *Iodure contenant* 20,5 % *d'eau.*

C'est assez sensiblement l'hydrate à $2H^2O$; il fond vers 85-90°. Les expériences effectuées avec ce produit donnèrent les chiffres suivants :

Température	Durée	Rendement
—	—	—
75°	4 jours	4,1 %
100°	22 heures	7,5 %
90-92°	5 jours	56,9 %

Les résultats obtenus avec ces deux derniers hydrates peuvent être encore ici facilement interprétés. A 75°, seul, le second réagit d'une façon sensible, parce qu'il fond vers 85-90°. A 100° il donne au contraire un rendement moindre que l'iodure à 15 % d'eau, parce qu'alors il est fondu. Pour une température intermédiaire, 90-92°, les chiffres sont au contraire assez voisins.

Cette température de 90-92° étant adoptée comme pour l'iodure de calcium, on voit que les meilleurs résultats seront ici obtenus lorsque l'on prendra un iodure de lithium d'une teneur en eau comprise entre 15 et 20 %.

Un tel produit sera facilement préparé comme précédemment, soit à partir de l'iodure à trois molécules d'eau, soit à partir d'iodures moins hydratés. Les proportions à prendre seront aussi de deux parties d'iodure pour une de tétrachlorure de carbone.

Si l'on compare les chiffres donnés par nos expériences avec l'iodure de calcium et l'iodure de lithium, on voit que les rendements sont un peu moins forts pour ce dernier. Cependant l'iodure de calcium donne des résultats un peu irréguliers ; il paraît se

produire parfois un commencement d'hydrolyse amenant la formation d'une trace d'acide iodhydrique ; le tétraiodure obtenu renferme alors une petite quantité d'iodoforme. Pour cette raison nous préférions l'emploi de l'iodure de lithium qui nous a donné toujours un iodure de carbure pur.

3° TÉTRACHLORURE DE CARBONE ET IODURES DE MAGNÉSIUM ET DE ZINC

Ces deux iodures, assez voisins de l'iodure d'aluminium, devaient, nous semblait-il, convenir à la préparation du tétraiodure de carbone. Des essais furent donc effectués sur les produits anhydres et hydratés.

Les iodures anhydres ne nous donnèrent que des résultats insignifiants.

Par contre, les iodures hydratés présentent un gros inconvénient: c'est la facilité avec laquelle eux et les chlorures qui en dérivent sont hydrolysés par l'action combinée de l'eau et de la chaleur. Les acides iodhydrique et chlorhydrique qui prennent naissance, réagissant sur le tétraiodure, provoquent ainsi la formation d'iodoforme.

Une expérience assez typique devait d'ailleurs nous confirmer cette propriété. Nous avions disposé au bain-marie un tube contenant de l'iodure de zinc hydraté et du tétrachlorure de carbone ; après quatre heures de chauffe, il s'était formé sur les parois un sublimé rougeâtre constitué par du tétraiodure de carbone. Deux heures après, ce sublimé était complètement disparu et était remplacé par un produit jaune, que nous pûmes isoler, et qui présentait bien les caractères de l'iodoforme.

L'action des iodures de zinc et de magnésium n'est donc nullement comparable à celle de l'iodure d'aluminium. Il faut en chercher l'explication dans la quantité de chaleur apportée par la transformation de l'iodure métallique en chlorure, l'iodure de carbone étant un composé endothermique. Le problème devient toutefois fort complexe lorsque l'on doit faire entrer en jeu les chaleurs d'hydratation se rapportant aux iodures qui ne réagissent pas à l'état anhydre.

DEUXIÈME PARTIE

I. — Préparation du tétraiodure de carbone à partir de l'iodoforme.

Nous avons déjà exposé dans notre premier chapitre le principe du procédé indiqué par Robineau et Rollin pour la préparation du tétraiodure de carbone à partir de l'iodoforme. Dans ce procédé, les auteurs utilisaient l'hypochlorite de sodium, mais ils indiquaient d'autre part les résultats identiques obtenus, toutes conditions égales d'ailleurs, par l'emploi de l'hypobromite de sodium.

Le travail exécuté sur ce sujet par W. Dehn (*loc. cit.*) paraissant en contradiction sur un certain nombre de points avec les faits signalés par Robineau et Rollin, il nous a paru bon d'étudier d'une façon plus précise l'action des hypochlorite, hypobromite et hypoiodite de soude sur l'iodoforme; nous nous proposions toutefois de nous appesantir un peu plus sur l'emploi de l'hypochlorite, plus directement en rapport avec l'objet de notre travail.

A) Action de l'hypochlorite de soude sur l'iodoforme.

Les indications données par Robineau et Rollin sont les suivantes :

« Lorsque, disent-ils, on fait agir un hypochlorite alcalin de « richesse moyenne sur une solution étendue d'iodure de potassium alcalinisée par la soude et additionnée d'une proportion « suffisante d'acétone, l'iodoforme qui se produit possède une « nuance jaune pâle ; cette nuance est au contraire plus ou moins « orangée si on opère avec un hypochlorite concentré et une solution d'iodure de potassium fortement alcaline. Dans ce dernier cas la coloration est due à la présence d'une trace de tétra- « iodure de carbone. Ce composé se produit en effet avec la plus « grande facilité aux dépens de l'iodoforme, lorsque celui-ci se « trouve en contact avec la soude et un hypochlorite. »

ROBINEAU et ROLLIN conseillent l'emploi d'un mélange fait extemporanément avec

Hypochlorite de soude à 45 vol.	50^{cm3}
Lessive de soude à 36° B.........................	20 —
Eau distillée....................................	100 —

L'action de ce mélange sur l'iodoforme, à une température voisine de 40-50°, transforme peu à peu la couleur de ce produit en orangé, rouge brique, puis rouge cramoisi.

Les auteurs admettent que la réaction exige de huit à dix heures pour être complète, si l'on a soin de changer de temps en temps la liqueur réagissante, et d'agiter fréquemment le mélange. Ils purifient finalement leur produit par dissolution à l'abri de l'air, dans le chloroforme qui retient les dernières traces d'iodoforme.

ROBINEAU et ROLLIN indiquent ensuite un autre moyen d'arriver au même résultat.

« On fait chauffer vers 80-90° dans un ballon une solution « ainsi composée :

Iodure de potassium.............................	10^{gr}
Soude à 36° B..................................	25^{cm3}
Eau distillée....................................	100 —

« On ajoute au liquide chaud 1 cc^3 de solution aqueuse d'acé-« tone à 50 %, remue bien et verse d'un seul coup 50 cc^3 d'hy-« pochlorite de soude à 45 volumes. On agite et laisse déposer, « le ballon étant plongé dans l'eau chaude. Le tétraiodure se « rassemble en flocons rouges denses. Comme précédemment il « contient encore de l'iodoforme; on le traite en conséquence.

« Dans ce dernier mode de préparation, si l'on faisait varier les « proportions indiquées, on obtiendrait surtout de l'iodoforme et « fort peu de tétraiodure. L'excès d'acétone est nuisible. »

Les auteurs donnent de cette réaction l'explication plausible suivante :

Dans une première phase, la soude réagissant sur l'iodoforme provoque la formation d'iodure et formiate alcalin :

$$CHI^3 + 4NaOH = H.CO^2Na + 3NaI + 2H^2O.$$

L'hypochlorite, agissant sur l'iodure de sodium en milieu alcalin donne naissance à de l'hypoiodite naissant :

$$ClONa + KI = KCl + IONa.$$

Enfin ce dernier transforme l'iodoforme en tétraiodure de carbone, suivant l'équation

$$CHI^3 + IONa = CI^4 + NaOH.$$

W. Dehn semble avoir ignoré le travail de Robineau et Rollin.
« En agitant, dit-il, 10 gr. d'iodoforme pendant vingt heures avec un excès d'hypochlorite et laissant au repos pendant cinq jours, il reste 9 gr. 5 d'iodoforme non transformé ». L'auteur ne dit pas par quel procédé il dose ce dernier. « Un autre échantillon laissé au repos durant deux mois donna un amas de cristaux rouge brique et blancs que l'action des dissolvants ne permit pas de purifier. »

Il suppose que la réaction suivante s'effectue partiellement :

$$CHI^3 + NaOCl = CClI^3 + NaOH.$$

Dans une première expérience faite à froid, nous avons agité, durant trente-six heures, 5 gr. d'iodoforme avec 60 cm³ d'hypochlorite concentré renouvelé toutes les dix heures ; le produit présentait à la fin une teinte orangée ; après lavage suffisant, il ne renfermait pas de chlore à l'analyse.

Nous avons ensuite effectué des essais en suivant la technique de Robineau et Rollin, basée sur l'action à 40-50° de l'hypochlorite alcalin sur l'iodoforme ; nous avons pu ainsi caractériser tout d'abord très nettement la présence de formiate dans la liqueur d'attaque ; si, de plus, la température s'élève un peu, on observe la formation de cristaux blancs que l'analyse montre bien constitués par du chlorate et de l'iodate de sodium.

Nous avons ensuite fait varier les conditions mêmes de l'expérience, en changeant les rapports des produits qui font partie du mélange réagissant, et en employant des proportions diverses d'iodoforme par rapport au volume de ce mélange. Nous aurions pu effectuer des dosages d'iodoforme et de tétraiodure de carbone dans chacun des vases où nous réalisions ces essais, mais les premiers dosages nous montrèrent que l'on peut se baser approximativement sur la couleur du produit pour comparer la valeur des réactions.

Ces essais nous ont porté ainsi à adopter définitivement, comme teneur de la solution réagissante, celle qui avait été indiquée par Robineau et Rollin et que nous avons transcrite précédemment. Nous employions le plus souvent 10 à 15 gr. d'iodoforme pour

150 cm³ de solution et renouvelions cette dernière dès qu'elle commençait à troubler ou ne paraissait plus réagir. Nous opérions enfin à la température de 50° environ; lorsque cette température s'élève et atteint 75 à 80°, le produit s'agglomère et devient ainsi plus difficilement attaquable : le fait a d'ailleurs été signalé par Robineau et Rollin. En même temps, la solution devient rapidement inutilisable par formation d'une grande quantité de chlorate.

Nous avons suivi de près la marche du phénomène en prélevant de temps en temps, au cours d'une opération, une partie du produit et dosant, par le procédé que nous indiquerons plus loin, la proportion d'iodoforme et de tétraiodure qui y était contenue.

C'est ainsi qu'une expérience nous donna les chiffres suivants :

Après huit heures de chauffage à 50° : proportion de tétraiodure de carbone........................	42,7 %
Nouvelle chauffe de 10 heures : la proportion atteint.	82,4 %
Enfin l'action prolongée encore pendant quinze heures donne un produit dans lequel la proportion de tétraiodure est de..................................	92,8 %

Lorsque l'on atteint ces teneurs, la réaction devient de plus en plus lente et le produit renferme toujours un peu d'iodoforme. Celui-ci est assez facilement décelable par l'odeur que présente le mélange ; nous nous assurions aussi fréquemment de sa présence par léger chauffage dans le vide et sublimation.

Nous avons noté d'autre part le fait suivant : lorsque la proportion d'iodoforme est encore un peu notable, le produit de la réaction présente la propriété curieuse de fondre dans l'eau distillée bouillante. Nous avons dû poursuivre une de nos expériences pendant près de huit journées, avant d'obtenir un produit ne possédant plus ce caractère ; il renfermait cependant encore un peu d'iodoforme.

La longueur de ces opérations est telle que nos essais de purification ont la plupart du temps porté sur des produits qui avaient subi une chauffe d'une trentaine d'heures, c'est-à-dire renfermant encore 5 à 10 % d'iodoforme. Nos résultats diffèrent donc légèrement de ceux qu'avaient indiqué Robineau et Rollin, puisqu'ils avaient conseillé une simple chauffe de huit à dix heures.

Nous avons fait ensuite porter nos essais sur la seconde technique indiquée par Robineau et Rollin, à savoir l'action à 80-90°

d'un hypochlorite concentré sur une solution d'iodure de potassium, en milieu fortement alcalin et en présence d'une petite proportion d'acétone.

Nous nous sommes d'abord assuré, ici encore, que les conditions de précipitation indiquées par les auteurs étaient bien les meilleures. Il importe surtout de ne pas ajouter un excès d'acétone. Cela se comprend d'ailleurs, puisque le tétraiodure de carbone se forme par action de l'acide hypoiodeux naissant sur l'iodoforme naissant. L'excès d'acétone a l'inconvénient de favoriser la précipitation d'une forte quantité d'iodoforme et la plus grande partie de l'acide hypoiodeux se trouve bloquée dans cette première réaction.

Une opération bien conduite se déroule de la façon suivante: lors de l'addition brusque de l'hypochlorite — que nous avions soin de toujours chauffer à 50° — la teinte jaune, d'abord apparue, vire rapidement au rouge marron et la précipitation commence à s'effectuer après une minute environ. On obtient ainsi des flocons denses d'un rouge cramoisi. Le produit peut alors être rapidement lavé et essoré — ou bien soumis à l'action du mélange de soude et hypochlorite, si l'on veut augmenter la proportion de tétraiodure qu'il contient.

Nous avons effectué des dosages de tétraiodure de carbone et iodoforme dans deux mélanges provenant de l'opération précédente. Les chiffres trouvés out été :
Pour le premier,

De 88,5 % d'iodure de carbone

et pour le second,

De 89,9 % d'iodure de carbone.

On peut dire d'une façon générale que ce procédé permet d'obtenir immédiatement un produit ne renfermant plus que 10 % environ d'iodoforme.

Le gros inconvénient qu'il présente est la faiblesse du rendement qui n'atteint ordinairement que 25 à 30 % du rendement théorique: 100 gr. d'iodure de potassium ne donnent en moyenne que 20 gr. environ de précipité. Mais cette opération est d'une telle simplicité et s'effectue si rapidement que nous y avons eu assez souvent recours lorsque nous avons eu trouvé un moyen pratique de purification.

B). — Action de l'hypobromite de soude sur l'iodoforme.

Nous avons déjà exposé le travail de W. Dehn sur ce point lorsque nous avons passé en revue les bromoiodures de carbone. L'auteur, en agitant à froid 10 gr. d'iodoforme avec un excès d'hypobromite de soude durant vingt-heures — puis laissant en repos cinq jours, — dit avoir obtenu 12 gr. d'un solide amorphe rouge brique. Ce produit séché se ramollissait par la chaleur vers 75° et fondait à 113°. W. Dehn dit avoir affaire au bromoiodure $CBrI^3$.

Les résultats d'analyses donnés par l'auteur sont un peu discordants; cette analyse fut faite par la méthode de Carius et l'iodure d'argent pesé après dissolution du bromure au moyen de l'ammoniaque. La somme brome + iode fut trouvée successivement de 98,62 % et de 96 % la théorie étant de 95,46.

Le corps obtenu, très instable vis-à-vis des dissolvants, se décomposait par action de la lumière en laissant un résidu jaune.

Nos quelques essais ont porté sur les trois points suivants :

1) Action de l'hypobromite de sodium à 85-90° sur une solution d'iodure de potassium alcaline ;

2) Action du même réactif à 50° sur l'iodoforme ;

3) Essai parallèle effectué à la température ordinaire.

L'hypobromite employé dans nos expériences était préparé d'après la formule suivante :

Brome	10^{cm3}
Lessive de soude à 36° B	50 —
Eau distillée	50 —

Nous n'avons pas trouvé de formule concernant la liqueur employée par Dehn ni dans son mémoire, ni dans ses travaux antérieurs sur les hypochlorites et les hypobromites.

La première expérience, à 85-90°, fut effectuée exactement dans les mêmes conditions que la préparation du tétraiodure par l'hypochlorite; le précipité obtenu présentait le même aspect et ne contenait pas trace de brome à l'analyse. Il s'agissait bien d'un mélange de tétraiodure de carbone et d'iodoforme.

Le second essai fut effectué, sur l'iodoforme même, à 40°-50°; la transformation fut assez rapide. Le produit rougeâtre obtenu après 35 à 40 heures de chauffe fut lavé à l'eau tiède et soumis à

l'analyse. L'examen qualitatif nous ayant montré la présence de brome, nous fîmes un dosage de cet élément en recourant au procédé de Baubigny et Chavanne; ce procédé nous permettait d'effectuer directement la séparation du brome dont le pourcentage dans le produit était seul intéressant.

Le chiffre trouvé fut de 10,79, la théorie étant de 16,87 pour le bromoiodure $CBrI^3$. Il ne restait que très peu d'iodoforme. La proportion de bromoiodure paraissait donc assez forte, mais nous devons signaler que le produit renfermait une petite proportion de cristaux blancs complètement insolubles dans l'eau et paraissant constitués par des dérivés plus bromés.

La séparation des divers constituants de ce mélange présente une très grande difficulté ; nous avons tenté sans succès l'emploi de divers solvants : éther de pétrole, benzine, éther sulfurique, tétrachlorure de carbone. C'est ainsi que ce dernier, employé en quantité insuffisante pour dissoudre la totalité du produit mis en expérience, donna à la cristallisation un corps cristallisé en octaèdres ; il présentait le même aspect que le tétraiodure — quoique de couleur rouge moins prononcée — mais il contenait encore 8,52 % de brome. La séparation complète nécessiterait donc des cristallisations fractionnées d'autant plus difficiles que toutes ces opérations doivent être effectuées à l'abri de toute trace d'air.

En dernier lieu des essais furent effectués à froid suivant la technique de W. Dehn. Un mélange de 10 gr. d'iodoforme et 50 cm^3 d'hypobromite alcalin, renouvelé toutes les 10 à 15 heures, donna, par agitation de 50 heures, un produit orangé dont la teneur en brome n'était que de 4,44 %.

En résumé il nous paraît peu probable que W. Dehn ait eu entre les mains le bromoiodure $CBrI^3$: le fait même que son produit se ramollissait à 75° avant de fondre indique bien déjà qu'il avait affaire à un corps impur. D'ailleurs le point de fusion indiqué 113° doit être bien inférieur à celui que posséderait le bromoiodure pur.

De l'étude ci-dessus, il résulte toutefois un certain intérêt relatif à l'action différente des hypochlorite et hypobromite de sodium sur l'iodoforme, le second réactif substituant avec assez de facilité un atome de brome à l'atome d'hydrogène de noyau. Il faut prendre un moyen terme entre les travaux de Robineau et Rollin

d'une part et ceux de Dehn d'autre part, et si nous devons repousser l'avis exprimé par ce dernier concernant la formation d'un bromoiodure pur, nous sommes obligés de contredire les premiers lorsqu'ils disaient absolument comparables les actions de l'hypochlorite et de l'hypobromite de sodium.

Nous avons, en dernier lieu, tenté de faire réagir l'hypoiodite de sodium directement sur l'iodoforme. Il n'est pas fait mention d'essais semblables dans le travail de Robineau et Rollin. W. Dehn a, par ailleurs, signalé l'insuccès donné par son emploi.

Nos expériences ont été aussi négatives: la raison réside dans l'instabilité de l'hypoiodite, propriété qui s'oppose à l'emploi d'une légère élévation de température; l'action à froid est absolument nulle.

II. — Purification du tétraiodure de carbone.

Lorsque nous eûmes étudié la marche de la réaction de Robineau et Rollin, le second problème qui se présenta à nous fut la purification du tétraiodure de carbone mélangé d'iodoforme. Robineau et Rollin employaient, avons-nous dit, le chloroforme qui devait retenir les traces d'iodoforme contenues dans leurs produits. Nous avons essayé ce mode de purification mais n'avons pu obtenir qu'un corps renfermant toujours des traces d'iodoforme et par suite d'une conservation difficile. D'ailleurs la solubilité du tétraiodure de carbone dans le chloroforme bouillant n'est que de 2 gr. 23 pour cent grammes de solvant; cette solubilité est de 1,21 à 16°: l'emploi du chloroforme nécessite donc une assez grande quantité de ce composé pour des rendements minimes en tétraiodure.

La facilité avec laquelle l'iodoforme est entraîné à la cristallisation par le tétraiodure de carbone, nous a montré la nécessité qu'il y avait de débarrasser préalablement ce dernier de l'impureté qui l'accompagne.

1° Essais mécaniques ou physiques.

A) *Entraînement par la vapeur d'eau.* — Henri Moissan conseillait de recourir à l'entraînement par la vapeur d'eau pour débarrasser le tétraiodure des traces d'iodoforme qu'il contient lorsqu'il a été préparé dans son procédé avec un tétrachlorure

renfermant des traces de chloroforme. Nous avons eu nous-même plusieurs fois recours à ce procédé; s'il est avantageux pour des traces d'iodoforme, il est cependant à rejeter, croyons-nous, lorsque la proportion de ce produit dépasse 1 à 2 %; l'action de la vapeur d'eau sur un mélange aussi instable provoque un départ de vapeurs d'iode indiquant une décomposition du tétraiodure.

B) *Séparation par sublimation.* — Ce procédé serait aussi recommandable si le départ des dernières traces d'iodoforme ne nécessitait une élévation notable de température qui provoque une décomposition partielle du produit.

2° Purification par les solvants.

Notre but, venons-nous de dire, était de trouver un dissolvant susceptible de priver l'iodure de carbone de la totalité de l'iodoforme, en ne touchant lui-même bien entendu qu'à une faible partie du tétraiodure.

La connaissance des solubilités de ce composé nous a été à ce moment d'une très grande utilité et notre choix a pu se porter presque immédiatement sur l'éther de pétrole. A la température de 19°, ce solvant n'entraîne en effet pour 100 gr. que 0 gr. 39 d'iodure de carbone. (L'éther de pétrole employé passait à la distillation avant 40°.)

Il restait à voir si son emploi serait avantageux pour le point de vue que nous envisagions. A cet effet nous opérâmes sur 3 à 4 gr. d'un mélange renfermant à l'analyse 10,1 % d'iodoforme; ce produit fut traité, à l'abri de l'air, et en trois fois par 100 cm³. d'éther de pétrole bouillant. Le résidu présentait à l'analyse la composition du tétraiodure : l'iodoforme ne pouvait plus y exister qu'à l'état de très faibles traces.

Muni d'un corps aussi précieux pour la purification de nos produits. il nous restait encore à trouver un solvant approprié pour effectuer nos cristallisations de tétraiodure. Notre choix se porta sur la benzine, dont 100 gr. dissolvent 19 gr. 04 d'iodure de carbone à l'ébullition et 10 gr. 28 à la température de 16°. Nous opérions donc de la façon suivante :

Le produit de la réaction de Robineau et Rollin, bien lavé puis essoré et séché à la trompe, était disposé dans un ballon muni

d'une tubulure latérale et dont le bouchon livrait passage à un tube à brome. L'appareil était d'abord soumis à un courant d'hydrogène bien sec, puis on introduisait l'éther de pétrole. On portait à l'ébullition dans un bain d'eau tiède, décantait la solution qui, par refroidissement, laissait cristalliser l'iodoforme. L'opération était ainsi répétée jusqu'à ce que le solvant n'abandonne plus d'iodoforme par évaporation. On introduisait alors la benzine bien privée d'air, en quantité suffisante pour obtenir une solution parfaite à l'ébullition. Lorsque l'on observait des matières étrangères, on décantait la solution bouillante dans un appareil semblable rempli d'hydrogène.

On laissait alors refroidir lentement d'abord, puis ramenait à une température voisine de 8°, en évitant de faire cristalliser la benzine. Les eaux mères, décantées à l'abri de l'air, pouvaient servir à la cristallisation d'une autre partie du produit. Le tétraiodure de carbone était lavé une fois à l'éther de pétrole, puis ce dernier chassé par un fort courant d'hydrogène.

Cette manipulation est fort simple et conduit à d'excellents résultats.

En résumé, la réaction de Robineau et Rollin, avec le procédé de purification que nous indiquons, permet de préparer du tétraiodure de carbone pur. Les rendements qu'elle donne sont plus faibles qu'avec les iodures de calcium et de lithium, mais elle possède l'avantage d'être rapide, et nous y avons eu souvent recours lorsque nous avions besoin de petites quantités de produit.

CHAPITRE III

I. — ÉTUDE DES PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DU TÉTRAIODURE DE CARBONE.

Le tétraiodure de carbone se présente, ainsi que nous l'avons vu précédemment, sous forme de jolis cristaux octaèdriques, de couleur rouge rubis, et donnant une poudre rouge brique. Il possède une odeur faible, mais qui lui est bien particulière, non comparable à celle de l'iodoforme et, en tout cas, nullement désagréable.

Densité : — Gustavson avait donné comme densité le chiffre de 4,32 à 20°2 et signalé la difficulté que présentait cette détermination. En opérant sur un iodure très pur, nous avons trouvé 4,50 à 0° comme moyenne de nos résultats. Il est très important ici de faire le vide d'une façon parfaite, l'iodure de carbone se mouillant très difficilement par l'eau.

Point de fusion : — Lorsque l'on chauffe progressivement le tétraiodure de carbone, même dans le vide de la trompe à mercure, il ne tarde pas à fondre en donnant naissance à de l'iode libre. Si l'on essaie de déterminer le point de fusion par élévation rapide de la température au bain d'huile, on observe la fusion vers 168-170°; elle est précédée d'un léger départ d'iode, et s'accompagne d'une décomposition instantanée. La même détermination effectuée au bloc Maquenne nous a aussi donné ce point de 168-170°.

D'autre part, si l'on chauffe du tétraiodure à 150° dans de l'anhydride carbonique, il reste d'abord bien pulvérulent mais devient peu à peu pâteux en perdant de l'iode et ne tarde pas finalement à fondre : on voit donc qu'il est impossible d'assigner pour ce corps un point de fusion bien précis.

Volatilisation. — L'iodure de carbone est suffisamment volatil pour que Henri Moissan ait pu le sublimer dans le vide à 90-100°.

Sa tension de vapeur n'est d'ailleurs pas absolument nulle; lorsque l'on fait le vide de la trompe à mercure dans un récipient qui en renferme une petite quantité, en présence d'hydrogène, la surface du mercure est nettement attaquée avec formation d'une petite quantité d'iodure.

Solubilité. — L'iodure de carbone est soluble dans tous les solvants organiques. Nous avons vu que la connaissance de coefficients de solubilité avait été pour nous d'un grand secours lorsqu'il s'était agi de trouver un procédé de purification rationnel.

Les chiffres donnés ci-dessous ont été établis de la façon suivante. On introduisait environ 1 gr. de tétraiodure de carbone dans un ballon tubulé traversé par un courant lent d'hydrogène. Le solvant était ajouté en quantité insuffisante pour dissoudre le produit, même à l'ébullition ; un thermomètre plongeant dans le liquide en donnait la température.

On chauffait avec précaution au bain-marie, de façon à provoquer l'ébullition; on décantait alors rapidement une partie de la solution dans un vase bouché à l'émeri fin, et taré une fois pour toutes. Les solutions ont une tendance à la sursaturation, et l'on pouvait effectuer cette opération sans craindre de voir le tétraiodure cristalliser dans la tubulure du ballon.

La solution restant dans ce dernier en présence de l'excès de tétraiodure était ramenée à la température ordinaire, puis décantée comme précédemment, après une demi-heure de repos : on avait soin de noter la température.

Le dosage était effectué de la façon suivante. La pesée du flacon émeri donnait d'abord le poids de la solution ; celle-ci était alors versée dans un vase de Bohême et le flacon lavé avec quelques gouttes du solvant considéré. On ajoutait une solution aqueuse d'azotate d'argent à 20 % qui réagissait immédiatement en provoquant la décomposition du tétraiodure de carbone. Cette décomposition s'accompagne, ainsi que nous le verrons plus loin, de la formation d'iodure et d'iodate d'argent.

Après avoir étendu d'eau, on chauffait pour chasser le solvant employé et on opérait enfin la réduction de l'iodate au moyen de l'anhydride sulfureux. On faisait bouillir en milieu acide; l'iodure d'argent était recueilli, séché et pesé.

Dans le cas du sulfure de carbone qui réagit sur le nitrate d'argent, on étendait la solution d'alcool, en opérant dans

l'hydrogène, et provoquait l'évaporation du premier solvant au moyen d'un chauffage modéré. La manipulation était terminée comme précédemment.

Nous avons réuni dans le tableau ci-dessous, en leur donnant trois formes différentes, les déterminations effectuées avec divers solvants.

SOLUTIONS DANS :	100 grammes de solution contiennent CI^4	1 gramme de tétraiodure se dissout dans :	100 grammes de liquide dissolvent CI^4
Ether de pétrole — à 19°.................	0gr38	258gr	0gr39
Benzine, saturée à l'ébullition (82°).........	15,99	5,25	19,04
— à 16°.....................	9,32	9,72	10,28
Chloroforme, saturée à l'ébullition (61°)....	2,50	38,9	2,57
— à 18°................	1,25	78,1	1,28
Tétrachlorure de carbone, saturée à l'ébullition (77°)...............................	2,18	44,8	2,23
— — à 16°......	1,19	82,6	1,21
Sulfure de carbone — à 15°...............	11,20	7,92	12,56
Alcool absolu, saturée à l'ébullition (79°)...	6,62	14,1	7,09
— à 16°...............	4,26	22,4	4,46
Ether — à 15°...........................	5,96	15,74	6,35
Acétone, saturée à l'ébullition (58°)........	14,68	5,81	17,21
— à 20°....................	11,66	7,57	13,21

Propriétés chimiques.

Nous pourrions étudier ces propriétés en suivant l'ordre utilisé ordinairement dans les traités de chimie. Mais un certain nombre de réactions sont susceptibles d'être rapprochées, parce qu'elles conduisent à des résultats assez semblables et surtout parce qu'elles semblent résulter d'un processus identique. Nous avons ainsi été amenés à distinguer dès l'abord deux groupes de réactions :

1° Réactions dites d'hydrogénation ;

2° Réactions dites d'oxydation ;

caractérisées par la fixation, sur le carbone, d'hydrogène dans le premier cas et d'oxygène dans le second.

1° *Réactions d'hydrogénation.*

Nous suivrons dans ce premier groupe l'ordre d'intensité relative des divers réactifs employés.

A) Action de l'hydrogène.

Henri Moissan avait signalé la formation à 140° d'iodoforme et d'acide iodhydrique. Nous avons repris cette réaction pour tâcher d'en préciser les conditions et l'intensité.

L'appareil employé dans nos expériences était très simple. Un tube deux fois recourbé à angle droit, la branche médiane la plus longue étant verticale, pouvait être relié à la trompe à mercure par un tube de verre muni d'un manomètre et d'un robinet à trois voies. Le tétraiodure de carbone était disposé dans la partie inférieure horizontale de ce tube courbé, de façon à se présenter sur une assez grande surface et pouvoir être chauffé dans un bain de glycérine. On faisait le vide dans l'appareil, effectuait une rentrée d'hydrogène au moyen du robinet à trois voies et faisait à nouveau le vide. On introduisait alors à nouveau de l'hydrogène, de façon à avoir une pression inférieure à la pression atmosphérique, pression permettant le chauffage du tube courbé sans courir le risque de pertes de gaz. On chauffait ensuite lentement le bain de glycérine et observait les variations du manomètre.

Une réaction suivant l'équation

$$CI^4 + H^2 = CHI^3 + HI.$$

ne devait d'ailleurs s'accompagner d'aucun changement notable de volume.

Lors d'une première expérience on observa que l'augmentation de pression, d'abord régulière, subissait à 100° un retard très sensible. Le tube porté à 120° fut maintenu environ une demi-heure à cette température ; on procéda alors à l'extraction des gaz, en prenant soin de les recueillir dans une éprouvette bien sèche. On put ainsi recueillir 29^{cc}5 d'hydrogène qui, lavé avec quelques gouttes d'eau, donna une solution troublant lentement et légèrement par l'azotate d'argent. Le tube courbé présentait de plus un sublimé, faible mais très net, d'iodoforme.

Une nouvelle expérience fut réalisée avec 0 gr. 50 du même iodure de carbone, mais le tube fut porté rapidement à 150° et

maintenu environ une demi-heure à cette température. Au bout de 10 minutes, le produit fondait progressivement; on pouvait alors remarquer la présence d'iodoforme accompagnant l'iode volatilisé dans la partie supérieure du tube, tandis qu'un produit rougeâtre était visible au niveau du bain de glycérine.

L'hydrogène recueilli et lavé donnait à nouveau une solution troublant par l'azotate d'argent. Mais l'apparition lente et progressive de ce trouble, l'examen microscopique du produit rougeâtre sublimé qui paraissait formé de fines gouttelettes, nous firent penser à une réaction un peu plus complexe que ne l'avait indiqué Henri Moissan. Il paraissait logique en effet que l'acide iodhydrique formé d'après la réaction précédente agisse lui-même comme hydrogénant, soit sur l'iodoforme formé, soit sur le tétraiodure non décomposé.

Nous fîmes une nouvelle expérience pour éclaircir ce point.

La température du bain de glycérine fut élevée doucement et régulièrement et la pression dans l'appareil notée de 10° en 10°. A 190° l'augmentation de cette pression subissait comme précédemment un retard appréciable qui se maintenait jusqu'à 120°; elle reprenait alors une allure régulière sans cependant atteindre la même valeur que précédemment. Il y avait donc absorption d'hydrogène et ce fait paraît coïncider avec la formation de l'iodoforme.

La température fut maintenue constante à 160° comme précédemment, puis les gaz tirés après complet refroidissement. Nous noterons ici que l'appareil proprement dit était séparé de la trompe à mercure au cours de l'expérience au moyen du robinet à 3 voies que l'on fermait soigneusement.

On obtint ainsi 32^{cc} de gaz bien sec que l'on mit en contact avec une pastille de potasse très légèrement humide : le volume ne varia pas. Une partie de ce gaz fut alors lavée avec quelques gouttes d'alcool dilué : la solution donna un léger précipité avec l'azotate d'argent.

Enfin sur 2^{cc},1 de gaz on effectua une combustion qui donna 0^{cc}09 de gaz carbonique. L'hydrogène renfermait par suite, pour les 32^{cc} : 1^{cc}35 de gaz carboné iodé (lors de la combustion le mercure avait été très nettement terni par l'iode mis en liberté). Il s'agissait donc là vraisemblablement d'iodure de méthyle. D'ailleurs l'examen microscopique du produit sublimé à la limite du bain de glycérine montra encore de petites gouttelettes d'un

liquide jaune qui n'était certainement que de l'iodure de méthylène dont le point d'ébullition est de 180°.

La réaction est donc bien celle que Moissan avait indiquée : soit simple hydrogénation graduelle du tétraiodure, soit plutôt formation subséquente d'acide iodhydrique qui agit immédiatement sur les composés formés ou sur l'iodure de carbone lui-même. Il est même possible que du méthane prenne naissance en très petite quantité ; nous n'avons pas cherché à le caractériser.

B) Action de la potasse alcoolique.

La potasse aqueuse est sans action sensible sur le tétraiodure de carbone, même à chaud ; le fait avait d'ailleurs été remarqué par Gustavson, qui avait signalé en même temps la décomposition rapide provoquée par l'emploi de la potasse alcoolique.

En effet lorsqu'on additionne le tétraiodure de carbone d'une solution de potasse à 15 ou 20 % dans l'alcool concentré, et que l'on chauffe très légèrement pour amorcer la réaction, on observe une attaque très violente du produit qui disparaît rapidement, en donnant naissance à une solution colorée en brun rougeâtre et à un produit blanc insoluble. Ce dernier est composé d'iodure de potassium et d'une très faible proportion de carbonate. Enfin la réaction paraît s'accompagner d'un dégagement très net de gaz.

Nous avons rapproché d'abord cette expérience des faits signalés par divers savants pour le tétrachlorure et le tétrabromure de de carbone. C'est ainsi que Berthelot [1] avait noté la formation d'éthylène dans l'action de la potasse alcoolique à 100°, en tube scellé, sur le tétrachlorure de carbone ; Bolas et Groves [2] avaient indiqué parmi les propriétés du tétrachlorure CBr^4 la formation de carbonate de potasse et de bromure de potassium par action de la potasse alcoolique, et celle de bromoforme et de bibromure de méthylène par action de l'amalgame de sodium en solution dans l'alcool aqueux.

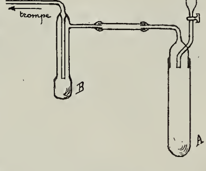
En ce qui concerne les iodures de carbone, nous avons vu précédemment (page 15) que Nef avait étudié l'action de la potasse alcoolique sur le diiodoacétylène C^2I^2 et observé la formation d'acétylène et d'oxyde carbone.

---

1. Berthelot. *Ann. Ch. Ph.* **109**, 168 (1889).
2. Bolas et Groves. *J. chem. Soc.* (2), **8**, 161 (1870).

Nous avons tout d'abord employé un appareil qui nous a servi à différentes reprises, dans nos dosages d'iodoforme en particulier. Nous le décrirons dès maintenant.

En A est un tube de 2 centimètres environ de diamètre où nous disposons le produit considéré : il porte à sa partie supérieure un rodage intérieur qui le relie à un bouchon traversé par deux tubes. L'un de ces tubes porte un entonnoir à robinet destiné à introduire la solution régissante lorsque le vide a été fait dans l'appareil. L'autre est relié à la trompe à mercure par un réfrigérant B. Les joints sont unis de mastic Golaz.



Après avoir fait le vide sur le tétraiodure disposé en A, on introduisait la potasse alcoolique privée d'air par une rapide ébullition. La réaction terminée, on refroidissait le petit tube réfrigérant au moyen de l'acétone carbonique, et tirait le gaz à la trompe.

Une première expérience nous fournit un gaz dont la combustion donnait des chiffres approchant ceux d'une combustion de méthane; elle s'accompagnait de plus de la mise en liberté d'une petite quantité d'iode attaquant le mercure de l'eudiomètre.

Nous avons pensé tout de suite que nous nous trouvions en présence d'une hydrogénation remarquable, et que le gaz tiré était formé d'un mélange de méthane et d'iodure de méthyle. De fait l'alcool bien incolore condensé dans le petit réfrigérant renfermait, ainsi qu'il fut facile de s'en assurer, une petite quantité de produit iodé volatil. En second lieu la solution brune restée dans le tube A présentait nettement l'odeur de l'iodure de méthylène. Enfin cette solution étendue d'eau fut utilisée pour la recherche de l'acide formique qui devait prendre naissance si l'iodoforme était détruit par la potasse; la réaction fut positive.

La présence de méthane était particulièrement intéressante et devait être démontrée d'une façon absolue. Nous avons utilisé pour cela la méthode que MM. Lebeau et Damiens ont indiquée récemment[1] : si l'on refroidit un mélange de carbures gazeux dans l'air

1. P. Lebeau et A. Damiens, **156**, 144 (1913).

liquide, le méthane peut être tiré complètement à l'aide de la trompe à mercure, grâce à la tension de vapeur qu'il possède à cette température.

Un second réfrigérant fut donc intercalé entre notre appareil primitif et la trompe ; le premier était refroidi au cours de l'expérience au moyen de l'acétone carbonique, le second au moyen de l'air liquide.

En partant de 1 gramme de tétraiodure, il nous fut ainsi possible de recueillir 1cm³,5 de gaz dont les chiffres de combustion, donnés ci-dessous, coïncidaient exactement avec ceux qu'aurait donné du méthane pur.

Prise d'essai		$0^{cm^3},7$
Oxygène		$4^{cm^3},15$
Volume d'essai		$4^{cm^3},85$
		Théorie
Volume gazeux après combustion	$3^{cm^3},42$	—
Contraction	$1^{cm^3},42$	$1^{cm^3},4$
Acide carbonique	$0^{cm^3},7$	$0^{cm^3},7$
Oxygène consommé	$2^{cm^3},12$	$2^{cm^3},1$

Il ne s'était donc pas formé d'oxyde de carbone qui aurait été retrouvé mélangé au méthane.

En résumé la potasse alcoolique provoque bien la formation d'iodure de potassium et d'une petite quantité de carbonate, mais elle réalise en même temps un processus d'hydrogénation allant jusqu'au terme méthane. Le fait n'avait pas été signalé et paraît particulièrement intéressant.

C) Action de l'ammoniac liquide et du sodammonium.

Le premier en 1905, M. Lebeau[1] indiqua que l'action du sodammonium sur le chlorure de méthyle, l'iodure d'éthyle et en général les chlorures et iodures alcooliques était susceptible de constituer un mode de préparation des carbures correspondants. L'étude de la réaction lui permit d'observer ensuite[2] qu'une amine prenait en même temps naissance et que la transformation était quantitative. Il supposa que l'hydrogénation du dérivé halogéné entraînait d'abord la formation d'amidure de sodium réagis-

1. P. Lebeau. *C. R.*, **145**, 1042 (1905).
2. P. Lebeau. *C. R.*, **140**, 1264 (1905).

sant immédiatement sur une molécule du même dérivé halogéné, pour donner l'amine correspondante :

$$CH^3Cl + 2NH^3Na = CH^4 + NH^2Na + NH^3 + NaCl$$
$$CH^3Cl + NH^2Na = CH^3NH^2 + NaCl.$$

M. Chablay[1] fut amené à donner à ce moment le résultat d'expériences qu'il avait entreprises sur le même sujet; ses essais s'étaient étendus aux dérivés polyhalogénés du méthane, chloroforme, iodoforme, tétrachlorure de carbone. Il montra que, dans les trois cas, il obtenait dans la réaction du méthane accompagné d'un peu d'acétylène et d'éthylène, le poids du carbone total de ces gaz ne correspondant en général qu'au tiers du carbone entré en réaction. Il caractérisa de plus la présence d'un peu de cyanure de sodium et dosa l'halogène entièrement passé à l'état de sel de de sodium.

Il montra enfin que l'ammoniac liquide donnait avec l'iodoforme une combinaison à molécules égales.

Nous nous sommes proposé d'examiner tout d'abord si le tétraiodure de carbone donnait naissance sous l'action de l'ammoniac liquide à une simple combinaison ou à une véritable réaction chimique. Cette indication était nécessaire pour comprendre la réaction que provoquerait le sodammonium.

Action de l'ammoniac.

Lorsque l'on condense de l'ammoniac sur du tétraiodure de carbone, le produit prend immédiatement une belle couleur jaune; si l'on continue l'arrivée du gaz et refroidit énergiquement on obtient peu à peu une solution parfaite, franchement jaune. Cette solution abandonne à l'évaporation le même produit jaune que précédemment : ce dernier enfin se dissocie ultérieurement à l'air, en laissant un composé rouge orangé dont l'aspect rappelle celui du tétraiodure divisé.

Ce premier fait acquis, on disposa de l'iodure de carbone — exactement 0 gr. 438 — dans un tube en U muni de bouchons émeri. Le tout fut pesé dans l'ammoniac. On fit comme précédemment une solution complète dans l'ammoniac liquide, puis fit évaporer doucement ce dernier, en maintenant un courant lent d'ammoniac et refroidissant à — 30° au moyen d'acétone

1. Chablay. *C. R.*, **140**, 1262 (1905).

carbonique. Lorsque l'évaporation fut complète, le tube fut rapidement ramené à une température voisine de la température ordinaire, bien bouché et pesé : le produit jaune n'avait pas varié sensiblement d'aspect, mais le poids du tube s'était accru de 0 gr. 0156. Un simple calcul montrait que l'on avait un rapport de 1 molécule 09 d'ammoniac pour 1 molécule de tétraiodure, c'est-à-dire une combinaison très vraisemblement à molécules égales.

Une nouvelle expérience fut réalisée en faisant la première pesée dans l'hydrogène sec, et lorsque la combinaison précédente eut été obtenue on fit passer à nouveau de l'hydrogène sec très lentement pendant une heure. Le tube pesé alors présentait très exactement le même poids qu'avant l'expérience.

L'ammoniac liquide ne provoque donc aucune réaction avec le tétraiodure de carbone, il ne donne qu'une simple combinaison facilement dissociable. Le résidu obtenu dans la précédente expérience fut d'ailleurs identifié avec le tétraiodure de carbone; il n'abandonnait à l'eau aucun produit précipitable par l'azotate d'argent.

Nous avons cependant fait une remarque assez importante; lorsque, à la combinaison ammoniacale de tétraiodure de carbone on ajoute de l'eau refroidie aux environs de 0°, on observe une réaction très nette. Le produit prend une teinte orangée immédiate, et la solution aqueuse filtrée précipite par l'azotate d'argent, assez faiblement, il est vrai. Cette réaction paraît s'accompagner de la formation de produits basiques, dont l'identification est extrêmement difficile. On retrouve en effet non altérée la plus grande partie du tétraiodure; et la partie attaquée, ne renfermant qu'un peu plus de 2 % de carbone, ne peut donner que des traces de produits basiques.

Il est cependant curieux de voir l'eau attaquer cette combinaison; il se forme bien il est vrai une solution d'ammoniac que l'on pourrait suspecter d'attaquer l'iodure de carbone mais cette solution est bien étendue. D'ailleurs la solution aqueuse ordinaire d'ammoniac est sans action à froid sur le tétraiodure.

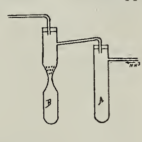
De même si, dans une solution éthérée ou tétrachlorocarbonique d'iodure de carbone CI^4, on fait passer un courant d'ammoniac sec, la même combinaison que précédemment précipite. L'addition d'eau provoque sa décomposition, avec disparition de tout précipité; l'éther évaporé laisse un produit paraissant en

majeure partie formé de tétraiodure et la solution aqueuse précipite par l'azotate d'argent, après avoir été acidifiée.

Action du sodammonium.

Après divers essais le dispositif suivant fut employé :

Deux tubes A et B étaient mis en communication au moyen d'un bon caoutchouc à vide, l'un — le tube A — avec un appareil producteur d'ammoniac bien sec, l'autre avec la trompe à mercure. Les deux tubes communiquaient de plus entre eux et étaient fermés avec des bouchons munis de mastic Golaz. Le second tube portait un étranglement. La disposition adoptée avait la raison d'être suivante ; lorsque l'on fait réagir le sodammonium sur le tétraiodure de carbone, l'action est brusque et souvent violente. Il en résulte un excès assez notable de pression dans tout l'appareil et les gaz issus de l'expérience vont se diffuser dans les sécheurs à ammoniac, nécessitant ensuite un courant prolongé de ce gaz; il faut de plus ligaturer soigneusement tous les joints pour éviter la perte des produits de la réaction.



Le tube A était donc destiné à la liquéfaction de l'ammoniac ; on pouvait ensuite, au moyen d'une bonne pince de Mohr arrêter toute communication de ce tube avec le générateur de gaz, et l'on n'avait plus qu'un appareil de dimensions réduites et d'une manipulation très simple.

L'expérience était conduite de la façon suivante :

On faisait passer du gaz ammoniac dans tout le système des deux tubes, puis introduisait en B un ou deux fragments de sodium (ordinairement le double du poids théorique nécessité par la transformation en iodure). On disposait dans l'étranglement du coton de verre et, sur ce dernier, le tétraiodure en poids connu. L'appareil était enfin mis en communication avec la trompe, du mastic Golaz était coulé sur les bouchons et le courant d'ammoniac était maintenu pendant quelques instants.

On liquéfiait alors le gaz dans le tube A en refroidissant énergiquement au moyen de l'acétone carbonique. Lorsque le volume de liquide était jugé suffisant, on fermait la communication avec

l'appareil producteur d'ammoniac. On continuait cependant à refroidir le tube A et tirait à la trompe la tension de vapeur de l'ammoniac liquide jusqu'à ce que le gaz recueilli soit bien exempt d'air. A ce moment on transportait le vase réfrigérant en B, en ne refroidissant d'abord que le fond du tube. Le sodammonium se formait assez rapidement, grâce à la condensation de l'ammoniac qui distillait de A. Lorsque l'on avait une solution bien complète et bien bleue, on plongeait le tube en entier dans l'acétone carbonique, l'ammoniac liquéfié le long des parois dissolvait le tétraiodure et la solution venait réagir lentement sur le sodammonium en excès.

Les gaz produits dans la réaction étaient recueillis dans une éprouvette disposée sur la cuve de la trompe; on avait eu soin d'y mettre 1 ou 2 cm^3 d'eau pour dissoudre l'ammoniac, la quantité de liquide devant être faible pour éviter de dissoudre les carbures éthyléniques, s'il s'en formait.

Lorsque la réaction était terminée, on faisait, avec la trompe, le vide correspondant à la tension de l'ammoniac liquide. Enfin, admettant le cas où des gaz seraient solubles dans l'ammoniac liquide, on évaporait ce dernier en le recueillant dans la quantité minimum d'eau pour le dissoudre.

Produits de la réaction: 1° Gaz.

A) Carbures d'hydrogène.

Les gaz recueillis étaient transvasés sur la cuve à mercure, lavés avec quelques gouttes d'acide sulfurique au dixième, puis séchés avec un fragment de potasse.

Sur une partie on effectuait la recherche de l'éthylène, en utilisant le réactif sulfovanadique de MM. Lebeau et Damiens[1]. Henri Moissan a montré[2] que l'acétylène réagissant sur le sodammonium donne naissance à de l'acétylure de sodium et de l'acétylène.

$$2CH \equiv CH + NH^3Na = CNa \equiv CH + CH^2 = CH^2 + NH^2Na.$$

Si la réaction avait entraîné la formation d'acétylène, on devait donc trouver en même temps de l'éthylène. Inversement, l'ab-

1. P. Lebeau et A. Damiens. *C. R. Ac. Sc.*, **156**, 557 (1913).
2. Moissan. *C. R. Ac. Sc.*, **127**, 911 (1898).

sence de ce gaz impliquait l'absence d'acétylure de sodium dans le résidu sodé de la réaction.

Notre recherche, effectuée sur les gaz provenant de quatre opérations différentes, fut toujours négative. Le sodammonium en réagissant sur le tétraiodure de carbone n'entraîne donc la formation ni d'acétylène ni d'éthylène.

Par contre, le méthane pur put être caractérisé par combustion et son volume atteignait une proportion voisine du tiers de celui qui aurait correspondu à une transformation intégrale en méthane.

1re *expérience*. Tétraiodure de carbone	$0^{gr},5135$
soit : Carbone	$0^{gr},0118$
Méthane (volume ramené à 0° et 760mm)	$7^{cm^3},6$
soit : Carbone	$0^{gr},00408$
2e *expérience*. Tétraiodure de carbone	$0^{gr},423$
soit : Carbone	$0^{gr},0097$
Méthane (volume ramené à 0° et 760mm)	6^{cm^3}
soit : Carbone	$0^{gr},0032$

Cette proportion est donc du même ordre que celle trouvée par Chablay pour l'iodoforme; rappelons seulement que l'auteur avait signalé la présence d'acétylène et d'éthylène.

B) Bases volatiles.

Lorsque, dans l'opération précédente, l'évaporation de l'ammoniac est presque terminée, on perçoit très nettement une odeur que l'on peut rapprocher assez aisément de celle des méthylamines. Cette formation nous paraissait d'autant plus plausible que nous avions fait fortuitement une observation intéressante.

Nous avions, dans une expérience, fait réagir assez rapidement deux grammes de tétraiodure de carbone sur du sodammonium, mais, par suite d'une erreur de calcul, la quantité de sodium avait été insuffisante. Or, en traitant le produit de la réaction par l'éther, nous pûmes isoler une quantité appréciable d'iodoforme. Le sodammonium réalise, par suite, comme l'hydrogène et la potasse alcoolique, une véritable hydrogénation progressive. Il n'est donc pas surprenant qu'il provoque la formation de méthylamine, suivant la réaction indiquée par M. Lebeau.

Il nous fut d'ailleurs possible de caractériser cette méthylamine

en utilisant le procédé indiqué par M. Bertheaume[1], procédé basé sur le déplacement de l'ammoniac par la monométhylamine et la diméthylamine dans les solutions de chlorhydrate d'ammoniaque.

Nous fîmes réagir dans un ballon deux grammes de tétraiodure de carbone sur du sodammonium. Ce ballon fut ensuite relié par un bon caoutchouc à un système de deux flacons; dans le premier, d'une contenance de 1 litre, on avait disposé 600 centimètres cubes d'eau distillée et 0 gr. 60 d'acide chlorhydrique (six fois la quantité maximum d'acide supposée nécessaire à la saturation de la méthylamine), le second flacon contenait 150 centimètres cubes d'eau avec la même quantité d'acide. Un courant d'air entraînait l'ammoniac vers ces flacons; ce courant fut poursuivi pendant une demi-heure après que le ballon eut été ramené à la température ordinaire.

Les solutions aqueuses furent évaporées au bain-marie et le résidu dissous dans une petite quantité d'eau. Les bases mises en liberté par de la soude furent alors distillées et recueillies dans 30 cm^3 d'eau environ. Enfin cette dernière solution fut privée d'amonniac en la traitant, suivant les indications de M. François[2] par de l'oxyde jaune de mercure (10 gr.) en présence de soude et carbonate de soude. Après une agitation de deux heures, le mélange fut filtré, la solution recueillie présentait encore nettement une faible odeur de méthylamine; elle fut légèrement acidifiée, puis concentrée.

Après refroidissement et alcalinisation à la soude caustique, on put extraire à la trompe à mercure une petite quantité — 1 cm^3 environ — de gaz combustible, extrêmement soluble dans l'eau et présentant l'odeur de la méthylamine.

La formation de cette dernière était ainsi nettement démontrée.

2° *Produits fixes de la réaction.*

A) Iodure de sodium.

Tout l'iode passe à l'état d'iodure de sodium, ainsi qu'en font foi les résultats suivants :

	I %	Théorie
1re expérience sur 0^{gr},5135	97,62	97,69
2e expérience sur 0^{gr},424	97,58	

1. Bertheaume. *J. de Ph. et de Ch.* (7), **2**, 302 (1910).
2. M. François. *J. de Ph. et de Ch.* (6), **25**, 517 (1907).

B) **Cyanure de sodium.**

Le cyanure de sodium avait été signalé par M. Chablay pour l'iodoforme, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Nous pûmes d'abord le caractériser facilement, puis en effectuer un dosage approximatif en employant le procédé Liebig ; nous nous trouvions précisément dans les conditions demandées pour un pareil dosage : présence d'iodure de sodium et d'ammoniac. Nous ajoutâmes quelques gouttes de solution d'ammoniac, et effectuâmes ensuite le dosage à l'aide d'une solution d'azotate d'argent N/10.

Deux opérations, effectuées sur deux produits de réactions différentes, nous donnèrent des chiffres d'acide cyanhydrique dont le poids du carbone correspondait environ au sixième du poids du carbone total.

On voit en résumé que, sur ce carbone, nous avons retrouvé le tiers à l'état de méthane, un sixième environ à l'état de cyanure, et une partie non dosée à l'état de méthylamine ; le carbone de cette dernière ne comble certes pas le déficit de près de deux tiers.

Nous nous sommes efforcés de rechercher si le résidu de la réaction ne contenait pas encore un produit carboné identifiable ; mais nous insistons encore sur la difficulté que présente une telle recherche, même lorsqu'on est parti d'une assez grosse quantité de tétraiodure de carbone. Il nous fut cependant possible de retrouver une très faible proportion d'un produit basique, non volatil, hygroscopique, donnant un chloroplatinate cristallisé en aiguilles, précipitant par l'acide picrique et par le réactif de Nessler. Les propriétés de ces produits rappelaient d'une façon assez frappante celles qui ont été données pour de semblables précipités obtenus à partir de la guanidine.

La formation de cette base est d'ailleurs possible ; nous rappellerons qu'elle prend naissance dans l'action de l'ammoniac sur l'iodure de cyanogène :

$$ICN + 3NH^3 = NH{=}C\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases} + NH^4I$$

et nous avons noté précédemment la présence de cyanure de sodium dans les produits de la réaction. Ces deux faits rapprochés expliquent, pensons-nous, la formation d'une petite quantité de

guanidine. Celle-ci a d'ailleurs été signalée par BOUCHARDAT[1] dans l'action de l'ammoniac sur l'oxychlorure de carbone. Enfin nous avons retrouvé ultérieurement que BOLAS et GROVES[2] avaient obtenu de la triphénylguanidine

$$C^6H^5—N = C\begin{cases} NH.C^6H^5 \\ NH.C^6H^5 \end{cases}$$

en faisant réagir l'aniline sur le tétrabromure de carbone; le fait a cependant été mis en doute par GIACCOMIO PONZIO[3].

On voit donc que l'action du sodammonium sur le tétraiodure de carbone est assez complexe : hydrogénation progressive d'un côté, conduisant à la formation d'une proportion de méthane beaucoup plus élevée que dans les réactions précédentes; mais d'un autre côté aussi, naissance de dérivés cyanés et basiques dont l'étude est assez délicate. La réaction paraît en un mot se compliquer à mesure qu'augmente dans la molécule le nombre d'atomes d'iode liés à l'atome de carbone.

2° *Réactions d'oxydation.*

A) ACTION DE L'OXYGÈNE

D'après GUSTAVSON (*loc. cit.*) lorsque l'on fait passer un courant d'air exempt d'anhydride carbonique sur des cristaux de tétraiodure de carbone, placés dans une fiole et chauffés à 100°, il y a formation d'anhydride carbonique; la quantité de tétraiodure diminue peu à peu et il reste, disait l'auteur, un certain résidu formé de carbone très divisé. Henri MOISSAN admettait d'abord une décomposition en iode et carbone, puis la combustion de ce dernier si la température s'élève. Les indications des deux savants sont donc un peu différentes, et il paraissait intéressant de reprendre l'étude de l'action de l'oxygène d'une façon minutieuse.

Lorsque nous l'avons entreprise, un fait d'expérience devait

1. BOUCHARDAT. *C. R, Ac. Sc.*, **69**, 962 (1869).
2. BOLAS et GROVES. *J. of Chem. Soc. of London*, **24**, 782 (1871).
3. G. PONZIO. *Gaz. chim. ital.*, **36** (II), 148 (1906).

guider nos essais, fait souvent observé dans le cours de notre travail. Lorsque nous avions préparé une provision d'iodure de carbone et la conservions en vase clos, dans une atmosphère d'air, nous observions toujours après un temps variable, un changement dans l'aspect du produit, qui brunissait légèrement et dégageait une odeur d'iode si l'on ouvrait le flacon. Une petite partie du même produit, conservée à l'air libre et à l'obscurité, présentait au contraire toujours le même aspect et se conservait presque indéfiniment; le produit déjà altéré, disposé de nouveau à l'air libre, reprenait peu à peu sa belle couleur rouge pour ne plus présenter que l'odeur du tétraiodure.

L'action de l'air paraissait donc provoquer la formation lente de produits volatils. Nous croyions qu'il s'agissait d'anhydride carbonique et iode. Or, en répétant l'expérience de Gustavson, nous caractérisions bien l'acide carbonique, mais la quantité de ce dernier ne paraissait nullement en rapport avec la disparition rapide du tétraiodure.

La première expérience précise fut donc effectuée à chaud; nous utilisâmes à cet effet le dispositif suivant. Un ballon à long col portait, sur ce col, deux tubulures opposées dont l'une était en communication avec la trompe à mercure et la seconde avec une cloche disposée sur la cuve à mercure ; cette cloche était munie d'un robinet émeri permettant l'introduction des gaz. Les joints étant bouchés avec du mastic Golaz ou des ligatures en caoutchouc, on fit le vide dans l'appareil, après avoir disposé dans le ballon 0 gr. 50 de tétraiodure de carbone pesé approximativement.

On introduisit alors 52 cm^3 d'oxygène pur et sec, et porta le ballon à une température de 100° au moyen d'un bain de glycérine. A peine avions-nous commencé à chauffer, que nous pouvions déjà noter l'apparition dans le ballon de vapeurs d'iode dont la proportion augmenta avec la température; le sublimé d'iode se forma peu à peu au-dessus du niveau du bain de glycérine. Après vingt minutes de chauffage, tout le tétraiodure de carbone était disparu et il ne restait dans le ballon qu'une faible trace d'un produit blanc grisâtre dont l'analyse n'était guère possible.

Les gaz extraits à la trompe à mercure furent soumis à l'analyse : ils contenaient, à côté d'un excès d'oxygène, 0 cm^3 5 de gaz absorbable par la potasse et 25 cm^3 8 d'oxyde de carbone.

Nous avons dit intentionnellement « gaz absorbable par la

potasse ». Le gaz recueilli présentait en effet très nettement une odeur d'oxyiodure, assez semblable à celle de l'oxychlorure de carbone ; cette odeur avait déjà été parfois notée par nous lorsque de l'iodure de carbone se décomposait dans une atmosphère limitée. Nous traitâmes 15 cm^3 2 de ce gaz par une solution de potasse pure, exempte de toute trace de chlorure; la quantité absorbée fut très légèrement supérieure à 1/10e de centimètre cube et la solution recueillie donnait après avoir été acidifiée un louche très faible mais très net par l'azotate d'argent.

Nous pensons donc que la décomposition du tétraiodure de carbone par l'oxygène s'accompagne de la formation d'oxyiodure COI^2, composé instable qui donne peut-être, par oxydation, un peu d'anhydride carbonique, mais dont la plus grande partie se décompose en iode et oxyde de carbone. Les gaz formés en contiendraient toutefois des traces non décomposées.

Enfin nous ferons remarquer que 0 gr. 520 de tétraiodure, soit 1/1000e de molécule doit donner 22 cm^3 32 de gaz carboné CO ou CO^2 (1/1000e de molécule). Nous obtenions ici 26 cm^3 3 de ce gaz ou plutôt 24 cm^3 6 à 0° et sous 760 millimètres; la transformation est donc certainement très voisine de la théorie puisque nous étions partis d'environ 0 gr. 50 de tétraiodure.

Le fait intéressant était d'ailleurs la formation d'oxyde de carbone en grande quantité. Cependant, il restait plusieurs points à élucider; cette formation d'oxyde de carbone est-elle bien sensible à froid? A-t-elle lieu lorsque le tétraiodure de carbone est conservé à l'obscurité et est-elle facilitée par l'action de la lumière?

Une série d'essais fut instituée dans ce sens. On prépara d'abord deux tubes scellés de dimensions identiques et d'un volume de 15 cm^3 environ; dans chacun d'eux on disposa 20 centigrammes exactement pesés de tétraiodure de carbone pulvérisé. Les tubes furent alors emplis d'oxygène par déplacement, puis fermés au chalumeau. L'un d'eux fut enveloppé de papier noir et mis à l'obscurité, le second fut laissé à la lumière du jour.

La décomposition dans ce dernier fut notablement plus rapide ; après cinq jours, chacun d'eux fut ouvert sur la cuve à mercure, et le gaz qu'il contenait recueilli et analysé. Dans les deux cas ce gaz présentait une odeur très nette d'oxyiodure et la partie absorbable par la potasse donnait une solution troublant légèrement par l'azotate d'argent, après avoir été acidifiée.

L'analyse donna :

	I à l'obscurité	II à la lumière
Absorbable par la potasse........	$0^{cm^3},35$	$0^{cm^3},45$
CO............................	$6^{cm^3},05$	$7^{cm^3},1$
Total..........................	$6^{cm^3},4$	$7^{cm^3},5$
Théoriquement...........	$8^{cm^3},6$	

La différence est donc sensible, mais moins importante qu'on aurait pu le supposer. Le fait même que la décomposition se produit déjà à l'obscurité est d'une réelle importance.

Cependant nous avions opéré dans l'oxygène sensiblement pur ; il restait à comparer ces données avec les résultats obtenus en faisant agir l'air atmosphérique sur le tétraiodure. L'expérience fut alors conçue dans un esprit un peu différent. On disposa, sur deux verres de montre tarés, du tétraiodure de carbone pulvérisé ; tous deux furent placés, l'un à la lumière, l'autre à l'obscurité, dans des dessiccateurs dont on renouvelait l'air de de temps en temps.

Le produit disposé à la lumière disparut assez rapidement sans changer d'aspect ; son poids de 80 mgr. le premier jour était devenu de 63 mgr. 3 le second jour et de 30 mgr. 2 le troisième jour. Après cinq jours il ne restait qu'un très faible résidu.

A l'obscurité, au contraire, 72 mgr. de tétraiodure de carbone n'avaient perdu après 7 jours que 2 mgr.

En résumé, même à l'obscurité, le tétraiodure est décomposé par l'oxygène : la valeur de cette décomposition paraît être en rapport avec la tension de l'oxygène dans le milieu. Faible dans l'air atmosphérique, elle est rapide dans l'oxygène et presque instantanée si l'on fait alors intervenir la chaleur.

La formation de l'oxyde de carbone présente un gros intérêt ; nous ne sommes d'ailleurs pas le premier à indiquer ce fait, puisque Schoorl et Van den Berg en 1905[1] ont signalé la présence d'oxyde de carbone dans les produits de décomposition de l'iodoforme sous l'action de l'oxygène et de la lumière. Mais, d'après ces auteurs, l'action combinée de ces deux éléments était néces-

1. Schoorl et Van den Berg, *Berichte der deuts. pharm. Gesell.*, **15**, 387 (1905).

saire et elle n'atteignait pas la rapidité que nous avons vue pour le tétraiodure.

En tout cas, la facilité de cette oxydation paraît s'opposer à l'emploi, dans la pratique, d'un composé que sa dissociation pouvait laisser supposer comme doué de propriétés nettement antiseptiques.

Action de l'oxygène sur les solutions de tétraiodure de carbone.

Lorsque l'on effectue la dissolution du tétraiodure de carbone dans les divers solvants, les solutions obtenues se décomposent avec mise en liberté d'iode dès qu'elles viennent au contact de l'air. Ce fait est particulièrement rapide avec les solutions éthérées ou alcooliques; on peut encore effectuer, sans précautions spéciales, une solution benzénique ou tétrachlorocarbonique : elle ne se décompose qu'au bout de quelques minutes, mais l'action est instantanée lorsqu'on la chauffe tant soit peu.

Nous nous sommes proposé d'étudier cette réaction comme précédemment, pour voir si des produits identiques prenaient naissance. Nous avons employé le même dispositif qui nous avait servi dans notre première expérience ; cependant le ballon, au lieu de porter un bouchon paraffiné, était muni d'un bon bouchon de caoutchouc lui-même ligaturé et traversé par un tube à brome. On disposa dans le ballon 0 gr. 52 de tétraiodure de carbone, puis introduisit un excès de tétrachlorure de carbone, en opérant dans l'hydrogène.

La solution étant refroidie vers — 40°, on fit le vide dans l'appareil, puis fit arriver 24 cm^3 d'oxygène, soit un léger excès de ce gaz par rapport au poids d'iodure. Le tétrachlorure de carbone fut ramené à la température ordinaire, afin d'effectuer la solution de l'iodure cristallisé. On agita vigoureusement pendant cinq minutes, observa la mise en liberté d'une petite quantité d'iode, puis tira le gaz à la trompe en refroidissant de nouveau la solution. La même opération fut répétée à cinq reprises différentes, en faisant passer chaque fois dans l'appareil les gaz recueillis dans l'opération précédente.

Le mélange de gaz finalement obtenu contenait à l'analyse 0 cm^3 5 de gaz absorbable par la potasse et 18 cm^3 9 d'oxyde de carbone, soit en tout 19 cm^3 5 de gaz carboné. Le volume était donc un peu inférieur à la théorie — 22 cm^3 3.

On fit une rentrée d'hydrogène dans l'appareil et introduisit

par le tube à brome une solution étendue de soude. Par agitation, le chlorure de carbone fut complètement décoloré. Après repos et décantation, il ne se colorait plus par agitation à l'air ni par chauffage, et ne laissait pas de résidu à l'évaporation.

L'expérience mettait donc nettement en relief l'action de l'air sur les solutions de tétraiodure de carbone, et justifiait pleinement tout ce que nous avons dit précédemment concernant les manipulations de ces solutions. Elle est enfin complètement d'accord avec les données précédemment acquises pour l'iodure de carbone non dissous.

B) Action de l'azotate d'argent en solution aqueuse.

Nous rappellerons d'abord l'action oxydante de l'acide azotique signalée par Robineau et Rollin. Si, en effet, on traite du tétraiodure de carbone par de l'acide azotique fumant, on observe, même à froid, une réaction lente et la mise en liberté de l'iode dont une partie passe à l'état d'acide iodique.

Greshoff[1] a montré que l'iodoforme était attaqué par une solution aqueuse d'azotate d'argent en donnant naissance à de l'oxyde de carbone, de l'acide azotique et de l'iodure d'argent, l'équation de la réaction étant la suivante :

$$CHI^3 + 3NO^3Ag + H^2O = CO + 3NO^3H + 3AgI.$$

Il signala que cette réaction était quantitative pour chacun des composés qui en résultaient.

L'action d'une solution d'azotate d'argent à 20 % sur le tétraiodure de carbone nous ayant donné une attaque rapide de ce dernier, nous nous proposâmes d'étudier les phases de cette action. Une équation parallèle à l'équation[1] devait donner typiquement :

$$CI^4 + 4NO^3Ag + 2H^2O = CO^2 + 4AgI + 4NO^3H.$$

Nous employâmes, pour effectuer cette réaction, l'appareil que nous avons précédemment décrit (page 53). Il nous fut ainsi possible de recueillir un gaz composé d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, la proportion de ce dernier n'étant environ que le huitième ou le dixième du volume total du mélange.

1. Greshoff. *Recueil Trav. ch. Pays-Bas*, **7**, 342 (1888).

De plus, la pesée du produit insoluble formé nous donnait, dans diverses analyses, des résultats inconstants. Nous remarquions enfin que, lorsque le précipité était recueilli à l'ébullition et lavé à l'eau bouillante, la liqueur filtrée troublait peu à peu, et donnait une petite quantité d'un produit cristallisé blanchâtre. Nous prîmes ce dernier, au début, pour une combinaison d'azotate d'argent et d'iodure d'argent; cette combinaison un peu soluble se forme, en effet, lorsque l'on se trouve en présence d'une solution assez concentrée en azotate d'argent, mais l'addition d'eau la dissocie après chauffage prolongé.

Notre produit ne présentant pas ce dernier caractère, nous en avons effectué l'analyse et nous avons pu reconnaître que nous avions affaire à de l'iodate d'argent. La calcination ménagée donnait, en effet, de l'iodure; sa solution aqueuse chaude donnait, d'autre part, en milieu acidifié par l'acide acétique et par addition d'iodure de potassium, une petite quantité d'iode libre.

La formation de l'iodate d'argent paraissait nous expliquer la présence de l'oxyde de carbone dans le mélange gazeux. La réaction pourrait s'expliquer suivant une équation faite sur le type suivant :

$$3CI^4 + 12NO^3Ag + 6H^2O = 3CO + IO^3Ag + 12NO^3H + 11AgI,$$

c'est-à-dire que l'oxygène entrant dans la molécule de l'iodate d'argent était emprunté à l'anhydride carbonique qui aurait dû se former suivant l'équation 1 :

$$3CO^2 + AgI \longrightarrow 3CO + IO^3Ag.$$

On pouvait se rendre approximativement compte de ce fait en cherchant si la quantité d'iodate d'argent était en rapport avec celle d'oxyde de carbone, puisque, à une molécule du premier composé, devait correspondre trois molécules de ce gaz. En effectuant les calculs on trouve que la formation de 10 cm³ d'oxyde de carbone doit correspondre à celle de 0 gr. 0416 d'iodate d'argent.

Nous n'avons fait qu'une expérience dans le but de contrôler ce fait, d'une importance d'ailleurs secondaire. Cet essai nous donna pour 18 cm³ 4 d'oxyde de carbone, 0 gr. 0704 d'iodate d'argent, chiffre suffisamment voisin de la théorie, 0 gr. 0765. L'iodate fut posé après refroidissement des liqueurs filtrées, puis concentrées.

La pesée d'iodure d'argent confirmait, d'autre part, notre résultat.

En un mot, l'action d'une solution concentrée d'azotate d'argent sur le tétraiodure de sodium s'accompagne de la formation d'oxyde de carbone et anhydride carbonique d'un côté, d'iodure et iodate d'argent, d'un autre côté.

Ce fait a son importance au point de vue du dosage. Nous indiquerons plus loin le procédé qui nous a servi à doser simultanément l'iodoforme et le tétraiodure de carbone dans un mélange de ces deux constituants, procédé basé sur le volume des gaz dégagés dans la réaction. Il est inutile d'y recourir lorsque l'on a uniquement affaire à du tétraiodure de carbone, lorsque, par exemple, il s'agit d'étudier la solubilité du tétraiodure dans les divers solvants. Il est alors préférable de peser l'iodure d'argent, après avoir opéré, au moyen de l'anhydride sulfureux, la réduction de l'iodate, puis redissous par l'acide azotique l'argent provenant de la réduction de l'azotate en excès. L'opération n'est donc pas aussi simple que pour l'iodoforme.

ACTION DU SOUFRE SUR LE TÉTRAIODURE DE CARBONE.

Henri Moissan a signalé que, en chauffant vers 50° un mélange de soufre et d'iodure de carbone, il se formait de l'iodure de soufre et du sulfure de carbone. Cette réaction paraît donc devoir être rapprochée de celle de l'oxygène :

$$CI^4 + O \longrightarrow CO + CO^2 + I$$
$$CI^4 + S \longrightarrow CS^2 + I.$$

Il y a toutefois cette différence ici que l'iode mis en liberté se combine au soufre.

Plus récemment A. von Bartal [1] a étudié l'action du soufre sur le tétrabromure de carbone ; il a obtenu à 160° une réaction dans laquelle il a admis d'abord la formation de brome et de sulfure de carbone s'unissant partiellement pour donner un composé sulfobromé CS^2Br^4 : celui-ci se décomposerait ultérieurement suivant l'équation assez complexe :

$$18\,CS^2Br^4 = C^9S^4Br^4 + 2\,C^2S^3Br^6 + 5\,CHr^4 + 26\,SBr + 5\,Br^2.$$

Nous n'avons repris cette réaction avec le tétraiodure de carbone que pour nous rendre compte si le même phénomène se

1. A. von Bartal. *Ber. chem. Gesell.*, **38**, 3067 (1905).

produisait en présence d'un dissolvant. Une première expérience nous ayant démontré qu'il y avait en effet réaction, nous avons opéré de la façon suivante :

Deux grammes de tétraiodure furent disposés dans un ballon à distiller avec 100 gr. de benzène pur et 0 gr. 50 de soufre. On put ainsi obtenir à froid, en opérant dans un courant lent d'hydrogène, la dissolution complète du premier composé et une dissolution incomplète du soufre. La température du liquide fut portée à environ 50°; l'hydrogène barbotait lentement dans le liquide et venait, à la sortie du ballon, au contact d'alcool destiné à dissoudre le sulfure de carbone s'il s'en formait.

Lorsque cette opération eut été prolongée pendant une demi-heure, on cessa de faire passer l'hydrogène dans l'alcool, et on porta la solution benzénique à l'ébullition. La quantité de soufre avait été calculée comme si le composé S^2I^2 devait prendre naissance. On sait d'ailleurs qu'il a été signalé de nombreux iodures de soufre S^3I^2, S^2I^2, SI^2, SI^6, et que leur étude tend à écarter l'idée de véritables combinaisons définies.

Après un quart d'heure d'ébullition, la solution benzénique fut séparée, par décantation, du léger excès de soufre qui restait dans le ballon, et évaporée sous pression réduite.

Le résidu examiné au microscope ne paraissait pas contenir d'iodure de carbone CI^4. Il présentait une forte odeur désagréable, une couleur marron et fondait vers 50-60°. Il semble bien que l'on avait affaire à un mélange d'iodure de soufre et d'iodosulfures de carbone ; nous n'en avons point entrepris l'étude.

Nous nous sommes efforcé ensuite de rechercher si l'alcool avait retenu du sulfure de carbone au début de l'opération. Nous avons pour cela utilisé la réaction très sensible basée sur ce fait qu'il se forme du sulfure de potasse lorsque l'on chauffe avec de la potasse une solution aqueuse de sulfure de carbone. Nous avons chauffé l'alcool vers 50° et entraîné les vapeurs dans de l'eau distillée refroidie, en utilisant un courant très lent d'hydrogène. La solution aqueuse fut ensuite additionnée d'un fragment de potasse caustique pure, chauffée et le sulfure recherché ; les réactions furent faibles mais nettement positives. Elles étaient négatives si on les réalisait avec la solution aqueuse avant l'action de la potasse.

Il ne s'agissait d'ailleurs que de traces de sulfure de carbone; la majeure partie reste dans le résidu, engagée dans des combi-

naisons complexes très difficilement séparables et identifiables. La réaction primitive n'en est pas moins remarquable, puisqu'elle permet de faire un rapprochement entre l'action de l'oxygène et du soufre sur les solutions de tétraiodure de carbone.

ACTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SUR LE TÉTRAIODURE DE CARBONE.

Cette étude vient aussi à côté de l'action de l'oxygène, car elle doit donner des indications intéressantes sur les conditions de stabilité de l'iodure de carbone. Nous avons dit en effet que Spindler avait signalé l'altération du tétraiodure de carbone dans une atmosphère d'anhydride carbonique.

Une expérience fut donc effectuée dans les mêmes conditions que pour l'oxygène et le même dispositif employé. Nous avons pris bien soin d'opérer en appareil absolument étanche ; il fallait éviter la rentrée de toute trace d'air susceptible de donner de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire de provoquer une cause d'erreur.

Sur 0 gr. 50 de tétraiodure de carbone pulvérisé, on fit passer 44 cm^3 6 d'anhydride carbonique bien pur. Le ballon fut chauffé à 100° pendant une demi-heure ; on n'observait dans l'atmosphère du ballon qu'une trace d'iode en liberté mais il se formait peu à peu, au niveau du bain de glycérine, un sublimé rougeâtre de tétraiodure.

On tira alors 8 cm^{3}6 de gaz qui se montra formé d'anhydride carbonique pur.

Le ballon fut ensuite porté à 150° et maintenu à cette température pendant une heure. La décomposition ne fut bien sensible qu'après environ un quart d'heure de chauffage ; le produit devint alors pâteux puis ne tarda pas à fondre en libérant de l'iode en grande quantité.

Le gaz, tiré après refroidissement complet, se montra formé encore d'anhydride carbonique pur, sans trace d'oxyde de carbone. Il était d'ailleurs dénué de toute odeur d'oxyiodure. L'expérience était donc concluante.

Cependant nous jugions bon de la reprendre sur une solution, dans la forme même où nous l'avions faite pour l'oxygène. On mit 24cm^{3}2 d'anhydride carbonique au contact d'une solution de 0 gr. 52 d'iodure de carbone dans le tétrachlorure. Après une demi-heure d'agitation à une température de 30°, la solution ne présen-

tait pas une trace d'iode en liberté et le gaz carbonique tiré à la trompe était absolument pur.

Sous une forme un peu différente, nous fîmes passer de l'anhydride carbonique, durant six heures consécutives, dans une solution tétrachlorocarbonique d'iodure de carbone. La solution fut ensuite évaporée sous pression réduite dans un courant d'hydrogène; elle laissa du tétraiodure pur.

En résumé, l'anhydride carbonique est sans action sur le tétraiodure de carbone dissous ou non dissous; ce fait a de l'importance pour les manipulations du produit et de ses solutions.

ACTION DU TÉTRAIODURE DE CARBONE SUR DIVERSES COMBINAISONS CHLORÉES

Il était intéressant de voir si, en raison de l'instabilité relative du tétraiodure de carbone, l'iode n'était pas susceptible d'agir sur certaines combinaisons chlorées en remplaçant l'atome de chlore par un atome d'iode. Les expériences suivantes ont confirmé cette hypothèse.

Lorsque l'on chauffe jusqu'à fusion du trichlorure d'antimoine $SbCl^3$ et projette dans le sel fondu du tétraiodure de carbone, on observe une vive réaction et le liquide se colore assez fortement. Si l'on reprend le produit, après refroidissement, par de l'acide chlorhydrique de concentration suffisante, on obtient une solution presque complète, mais on remarque de fines gouttelettes d'un liquide insoluble. Ce dernier recueilli présente les caractères du chloroiodure CCl^3I : aspect, odeur, et facile décomposition avec formation de sesquichlorure C^2Cl^6. En même temps de l'iode est passé en solution sous forme d'iodure d'antimoine. La réaction est donc la suivante :

$$SbCl^3 + CI^4 = CCl^3I + SbI^3.$$

Une réaction du même ordre s'effectue si l'on fait agir l'iodure de carbone sur le pentachlorure d'antimoine $SbCl^5$ et sur le trichlorure de phosphore PCl^3.

Nous avons d'autre part essayé l'action d'une solution d'oxychlorure de carbone dans le toluène, sur une solution benzénique de tétraiodure; mais l'évaporation a laissé ce produit inaltéré.

Ces expériences n'en restent pas moins pour démontrer les propriétés iodurantes du tétraiodure de carbone, c'est-à-dire la facilité avec laquelle, le carbone entrant en réaction d'un côté, l'iode est susceptible de s'engager d'un autre côté dans de nouvelles combinaisons.

II. — DOSAGE DU TÉTRAIODURE DE CARBONE

Application du procédé au dosage du tétraiodure de carbone et de l'iodoforme dans un mélange de ces deux corps.

Lorsque, dans le cours de notre travail, nous avions obtenu une certaine quantité de tétraiodure de carbone en vue d'en étudier les propriétés, il nous était la plupart du temps inutile d'en effectuer l'essai ; l'absence d'odeur d'iodoforme, l'aspect du produit et surtout sa facilité de conservation étaient de sûrs garants de sa pureté. Il n'en avait pas été de même lorsqu'il nous avait fallu étudier la marche de la réaction de Robineau et Rollin, et établir sur des bases bien solides un procédé de purification du tétraiodure obtenu par ce moyen.

Les compositions centésimales de ce corps et de l'iodoforme sont respectivement les suivantes :

	CI^4	CHI^3
Carbone	2,306	3,045
Hydrogène	»	0,255
Iode	97,694	96,700
	100 »	100 »

Les teneurs en iode sont donc assez rapprochées : un mélange d'iodoforme et de tétraiodure de carbone contient toujours entre 96,70 % et 97,694 % d'iode.

Nous avions pensé d'abord effectuer nos dosages par la pesée d'iodure d'argent, mais nous devions bientôt renoncer à ce procédé. Supposons en effet que l'on se trouve en présence d'un mélange renfermant, pour 100 parties, 90 parties de tétraiodure de carbone et 10 parties d'iodoforme. Sa composition théorique sera :

C = 2,38 % H = 0,025 % I = 97,594 %.

Si ce produit renferme seulement 0,2 % d'eau ou d'une impureté quelconque, la teneur en iode et carbone deviendra :

$$C = 2{,}375 \ \% \qquad I = 97{,}398 \ \%.$$

Le chiffre d'iode trouvé est le même que si nous étions partis d'un produit contenant 29,7 % d'iodoforme, alors que le dosage du carbone nous donnera un pourcentage de 9,3 d'iodoforme.

Il fallait donc avoir recours au dosage du carbone et utiliser pour cela un procédé rigoureux et aussi rapide que possible. Il ne fallait qu'en dernier lieu songer à employer une combustion ordinaire, la faible teneur en carbone devant nécessiter l'emploi d'une assez grosse quantité de produit, et l'opération étant rendue pénible par la présence et la forte proportion d'iode.

Nous avons alors tenté d'appliquer la réaction dont nous avons parlé précédemment, réaction basée sur l'emploi d'une solution assez concentrée d'azotate d'argent. Nous avons vu que, dans ces conditions, on obtient avec le tétraiodure de carbone : d'un côté un mélange d'oxyde de carbone et anhydride carbonique, et d'un autre côté un précipité d'iodure et d'iodate d'argent. D'après Greshoff l'action de la solution d'azotate d'argent sur l'iodoforme donne naissance au volume théorique d'oxyde de carbone soit une molécule pour une molécule de produit.

$$CHI^3 + 3NO^3Ag + H^2O = CO + 3AgI + 3NO^3H.$$

Nous avons, par une expérience que nous décrirons plus loin, reconnu l'exactitude de ce fait.

Nous espérions, avons-nous déjà dit, que le gaz obtenu dans l'action de l'azotate d'argent en solution sur le tétraiodure serait de l'anhydride carbonique pur : le dosage aurait été singulièrement facilité, si cette prévision s'était réalisée. Mais nos expériences nous donnèrent un mélange d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique.

Il nous restait cependant à rechercher si le volume de gaz était théorique, c'est-à-dire si une molécule de tétraiodure de carbone (520 gr.) donne naissance à une molécule (22 l. 32) du mélange d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique.

L'appareil qui nous servit dans ces dosages est celui que nous avons déjà utilisé dans l'action de la potasse alcoolique. Il a été décrit page 53.

Le corps à analyser était disposé dans le tube A; on faisait exactement le vide puis introduisait au moyen de l'entonnoir à

robinet d'abord 5 centimètres cubes d'eau bouillie et ensuite, peu à peu, 20 grammes d'une solution bouillie d'azotate d'argent à 25 %. L'action se produisait ainsi lentement et l'on se trouvait finalement en présence d'une solution à 20 % de sel. On laissait la réaction s'effectuer et l'activait au besoin en chauffant légèrement au bain-marie ; une expérience normale devait donner finalement un précipité nettement jaune, ou plus souvent une combinaison cristalline blanche d'azotate et iodure d'argent.

Lorsque cette réaction était bien terminée, on tirait les gaz et les recueillait à la trompe, en prenant soin de condenser l'eau entraînée à l'aide du réfrigérant B porté à — 10° environ.

Une opération bien conduite durait en tout deux ou trois heures ; il était donc aisé d'effectuer deux dosages dans une après-midi, le second ne nécessitant simplement que le lavage et le séchage du tube A. Le produit de la réaction était recueilli pour la pesée de l'iodure d'argent après réduction de l'iodate.

Nous avons effectué un certain nombre d'expériences tendant tout d'abord à mettre notre technique au point et ensuite à vérifier l'exactitude et la sensibilité de notre procédé. Nous en reproduisons trois ci-dessous.

Le carbone a été calculé en tenant compte de ce fait que 12 grammes de cet élément, à l'état de CO ou CO^2, donnent 22 l. 32 de gaz; inversement 1 cm^3 de gaz correspond à 0 mgr. 5376 de carbone :

1° *Iodoforme.*

	Calculé	Trouvé
Prise d'essai		$0^{gr},6954$
Volume de gaz recueilli (à 0° et 760^{mm})		$39^{cm3},4$
Volume théorique		$39^{cm3},35$
Carbone %	3,048	3,045

On a effectué une combustion eudiométrique de ce gaz que l'on a reconnu être de l'oxyde de carbone pur : il était d'ailleurs entièrement absorbable par le chlorure cuivreux.

2° *Tétraiodure de carbone.*

	I	II	
Prise d'essai	$0^{gr},1909$	0,2432	
Volume de gaz recueilli (à 0° et 760^{mm})	$8^{cm3},1$	$10^{cm3},37$	
Volume théorique	$8^{cm3},18$	$10^{cm3},43$	
	Trouvé		Théorique
Carbone %	2,281	2,292	2,306

ANALYSE DU GAZ RECUEILLI	I	II
Absorbable par la potasse.........	1cm3	1cm3,43
Non absorbable....................	7cm3,1	8cm3,94

Le résidu était entièrement absorbable par le chlorure cuivreux dans chacun des deux cas; une combustion eudiométrique montra que l'on avait bien affaire à de l'oxyde de carbone.

En présence de ces résultats encourageants, il restait à s'assurer de la valeur de la méthode appliquée au dosage du tétraiodure de carbone et de l'iodoforme, dans un mélange de ces deux corps.

1 gramme de tétraiodure de carbone donne.	42cm3,9 de gaz
1 gramme d'iodoforme....................	56cm3,6 —

On voit combien peut être précieuse cette différence de rendement, surtout lorsqu'il s'agit de l'extraction d'un gaz, opération que l'on peut ordinairement espérer réaliser à un ou deux dixièmes de centimètre cube près.

Nous appliquions souvent la formule suivante où

P représente le poids en centigrammes du produit initial,

x, le poids du tétraiodure contenu dans le mélange,

y, celui de l'iodoforme,

A, le volume de gaz recueilli, volume ramené à 0° et 760 millimètres de pression, et exprimé en centimètres cubes.

$$y = \frac{A - (P \times 0,429)}{0,137}$$

$$x = P - y.$$

On peut aussi se baser, pour effectuer ce calcul, sur le pourcentage trouvé en carbone.

Nous relatons ci-dessous les résultats d'une expérience faite avec un mélange en proportion connue d'iodoforme et de tétraiodure de carbone :

Prise d'essai : Iodoforme.........................	0gr,3465
Tétraiodure de carbone..............	0gr,1632
	0gr,4997
La proportion d'iodoforme est de.................	69,3 %
Volume de gaz recueilli (à 0° et 760mm)........	A = 26cm3,30

En appliquant notre formule précédente on trouve :

Iodoforme .... 0gr,3549.... soit : 71,0 %

ou bien

Carbone	0gr,01413	2,829 %
Calculé	0gr,01388	2,777

On atteint donc une approximation qu'aucun autre procédé ne saurait donner.

Enfin nous rapporterons, pour terminer, les résultats pris au hasard de deux dosages successifs effectués sur un même produit, de teneur inconnue en iodoforme et tétraiodure (produit recueilli au cours de l'étude de la réaction Robineau et Rollin).

1°	Prise d'essai	0gr,9682
	Volume de gaz recueilli	43cm³,85
	Iodoforme	17,4 %
2°	Prise d'essai	0gr,5342
	Volume de gaz recueilli	24cm³,2
	Iodoforme	17,8 %

Ces exemples suffisent, pensons-nous, pour démontrer l'exactitude de notre procédé. Nous n'avons pas donné dans l'énoncé ci-dessus les résultats des pesées d'iodure d'argent ; les pourcentages obtenus dans les dernières expériences par exemple étaient assez différents pour les raisons données plus haut. Le chiffre d'iode ne nous servait que de simple renseignement et nos calculs étaient toujours effectués d'après le chiffre de carbone. Le procédé a de plus l'avantage d'être rapide, lorsque l'on a déjà quelque habitude de ces manipulations de gaz.

CHAPITRE IV

CHLOROIODURE DE CARBONE, CCl^3I

Nous avons précédemment dit comment nous avions été amené à étudier l'action de l'iode et de l'aluminium sur le tétraiodure de carbone. En employant même un excès d'iode par rapport à ce dernier composé, nous n'obtenions jamais qu'un mélange de chloroiodures. Nous avions par suite pensé que la combinaison de l'iode et de l'aluminium, si elle s'effectuait en présence d'un grand excès de tétrachlorure, pourrait amener la formation du seul composé CCl^3I pur.

Besson (loc. cit) avait bien obtenu ce dernier par addition d'iodure d'aluminium à du tétrachlorure de carbone dilué, mais cette techniqne lui fournissait un mélange de trois chloroiodures, dont la séparation était pénible. L'analyse du produit obtenu après deux rectifications lui donnait encore des résultats accusant la présence des composés voisins.

Dans le but d'élucider ce point, on mit en présence dans un flacon 100 gr. de tétrachlorure de carbone pur, 10 gr. d'iode et 1 gr. d'aluminium. L'équation

$$6CCl^4 + Al^2I^6 = 6CCl^3I + Al^2Cl^6$$

nécessite l'emploi de 762 gr. d'iode et 27 gr. d'aluminium pour 925 gr. de tétrachlorure de carbone. Nous avions donc un excès notable de ce dernier et d'aluminium par rapport à l'iode. Nous avions soin d'opérer dans une atmosphère d'hydrogène.

Il se produisit peu à peu une élévation de température qu'il nous fallut modérer par refroidissement dans l'eau. Lorsque la réaction parut calmée, le flacon fut mis à l'agitateur pendant une heure ; il restait alors un excès d'iode et d'aluminium, qu'une agitation plus prolongée ne fit pas disparaître. La présence de cet excès d'iode offrait d'ailleurs l'avantage de s'opposer, au moins en partie, à la dissociation du chloroiodure.

La solution fut alors décantée, lavée rapidement avec de la soude diluée, puis séchée et distillée sous pression réduite ;

toutes ces opérations étaient effectuées en présence d'hydrogène.

Il nous fut ainsi possible d'obtenir comme résidu dès la première opération un liquide coloré en jaune pâle, d'une odeur extrêmement irritante et se décomposant immédiatement dès qu'il venait au contact de l'air.

Ce liquide distillait vers 142° — point indiqué par Besson — en se décomposant et entraînant une partie du sesquichlorure formé d'après l'équation :

$$2CCl^3I = C^2Cl^6 + I^2.$$

Le point d'ébullition déterminé par nous sous une pression de 12 millimètres était de 52-53°.

Analyse. — Nos efforts tendirent à trouver un procédé d'analyse qui nous évitât de recourir au procédé Carius.

Lorsque l'on met le chloroiodure en contact avec une solution concentrée d'azotate d'argent, il y a bien décomposition du produit, mais, si toute l'iode passe à l'état d'iodure ou d'iodate, une partie du chlore seulement se transforme en chlorure, le restant demeurant combiné au carbone à l'état de sesquichlorure. Le même phénomène se passe si l'on ajoute à une solution de chloroiodure dans l'alcool une solution alcoolique d'azotate d'argent.

Le procédé de Baubigny et Chavanne ne nous donna pas non plus de résultats ; l'oxydation par le mélange chromique détermine la décomposition du chloroiodure, et le sesquichlorure C^2Cl^6, peu attaquable, se sublime dès que l'on élève légèrement la température.

L'action du sodammonium devait nous permettre de solutionner le problème. En étudiant l'action de ce réactif sur le tétraiodure de carbone, nous avons rappelé le fait suivant signalé par M. Lebeau et reconnu exact par les divers expérimentateurs : le sodammonium en réagissant sur les dérivés halogénés du méthane provoque une réaction dans laquelle l'halogène passe entièrement à l'état de sel métallique. Nous avons vu qu'il en était bien ainsi pour le tétraiodure de carbone.

Le chloroiodure était donc pesé dans un petit tube et ce dernier disposé dans un ballon à côté d'un fragment de sodium pesé en excès. On refroidissait dans l'acétone carbonique, faisait passer l'ammoniaque et, dès que le sodammonium était bien formé, on renversait le tube de chloroiodure. La réaction était assez violente

et nécessitait un refroidissement énergique. Après départ de l'ammoniaque, le ballon était ramené à la température ordinaire, puis le résidu additionné avec précaution de quelques gouttes d'eau. Il ne restait plus qu'à effectuer le dosage du chlore et de l'iode dans les conditions ordinaires.

Deux analyses effectuées sur le chloroiodure obtenu dès l'abord, après distillation du tétrachlorure en excès, donnèrent les résultats suivants :

	Calculé	Trouvé		Besson
	—			—
Chlore	43,38	43,61	43,50	42,55
Brome..........	51,73	51,59	51,62	52,52

La technique que nous avons indiquée permet donc d'obtenir du chloroiodure CCl^3I sensiblement pur et l'action du sodammonium donne le moyen d'en effectuer l'analyse rapide.

CONCLUSIONS

En résumé les recherches que nous venons d'exposer nous ont conduit aux résultats suivants :

1° Le procédé de préparation indiqué par Gustavson nécessite des manipulations délicates: l'emploi du sulfure de carbone, surtout, provoque la formation d'impuretés dont il est difficile de débarrasser ensuite le tétraiodure de carbone.

2° La réaction de Spindler — qui a pour base l'action de l'iodure de calcium sur le tétrachlorure de carbone — peut être étendue à d'autres iodures métalliques; une étude détaillée nous a montré que le rendement atteignait jusqu'à 50 % avec l'iodure de calcium à deux molécules d'eau ; cependant, nous avons préféré l'emploi de l'iodure de lithium qui, avec des rendements de 30 à 35 %, nous a donné d'une façon constante un iodure de carbone très pur.

3° Nous avons fait une étude critique du procédé de Robineau et Rollin, et des travaux de W. Dehn, en désaccord sur certains points avec les données de ces auteurs. Nous avons montré que la réaction de Robineau et Rollin permettait d'obtenir du tétraiodure de carbone très pur, à condition d'effectuer une purification rationnelle des produits qu'elle fournit; nous avons institué à cet effet un procédé basé sur la solubilité du tétraiodure de carbone dans la benzine et l'éther de pétrole.

4° Nous avons fait connaître une série de réactions essentielles du tétraiodure de carbone; en particulier, nous avons montré que, par des processus d'hydrogénation divers (hydrogène, potasse alcoolique, sodammonium) on pouvait substituer l'hydrogène à l'iode d'une façon progressive, jusqu'à la production de méthane; nous avons pu ainsi caractériser aisément la formation de ce dernier dans l'action de la potasse alcoolique, et surtout dans celle du sodammonium. Dans le cas du sodammonium, nous avons fait une étude de la réaction, qui donne naissance à des produits complexes.

5° L'action de l'oxygène a particulièrement retenu notre attention; nous en avons suivi les diverses phases, et nous avons pu être ainsi renseigné exactement sur les conditions de stabilité du tétraiodure. Les résultats acquis pour ce composé intéressent,

d'une façon générale, les dérivés iodés du carbone ; les phénomènes observés atteignent ici une intensité qui permet d'en effectuer une étude minutieuse.

6°. Les diverses autres propriétés accusent la facilité avec laquelle, sous l'action des divers réactifs, le tétraiodure de carbone se décompose en ses deux éléments, iode et carbone, chacun d'eux possédant alors une très grande affinité de réaction ; c'est, en un mot, une source d'iode naissant et de carbone naissant, source d'autant plus précieuse que l'absence d'hydrogène exclut déjà la formation possible de composés tels que l'acétylène ; ce dernier accompagne souvent, nous le savons, les produits de décomposition de l'iodoforme.

7° En nous basant sur l'action d'une solution d'azotate d'argent sur le tétraiodure, nous avons établi une technique permettant un dosage facile du carbone. Ce procédé nous a servi à doser l'iodoforme mélangé au tétraiodure ; nous avons pu ainsi suivre de près la réaction de Robineau et Rollin, et justifier notre mode de purification.

8° Enfin, nous avons donné, pour un chloroiodure CCl^3I, un procédé d'obtention suffisamment pratique, et indiqué, en même temps, la méthode d'analyse qui lui convient le mieux.

Paris. — Imprimerie Levé, rue Cassette, 17.